

SÉRIE A, N° 3599.

N° D'ORDRE: 4471.

# THÈSES

PRÉSENTÉES

## A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

MARIE-RENÉE MONOT.

1<sup>re</sup> THÈSE. — « RÉDUCTIONS CONDENSATRICES DE CÉTONES ET D'ALDÉHYDES  $\alpha$ -ÉTHYLÉNIQUES. SYNTHÈSE DE GLICOLS  $\alpha$ - $\alpha'$ -DI-ÉTHYLÉNIQUE DE LA FORME  $R-CHOH-C(OH)R'-R''$ .

2<sup>e</sup> THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 20 décembre 1960 devant la Commission d'examen.

MM. WIEMANN.

*Président,*

NORMANT.

FREYMANN.

} *Examineurs.*

CHARTRES  
IMPRIMERIE DURAND

9, RUE FULBERT, 9

—  
1963



SÉRIE A, n° 3599.

N° D'ORDRE: 4471.

# THÈSES

PRÉSENTÉES

## A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

MARIE-RENÉE MONOT

1<sup>re</sup> THÈSE. — « RÉDUCTIONS CONDENSATRICES DE CÉTONES ET D'ALDÉHYDES  $\alpha$ -ÉTHYLÉNIQUES. SYNTHÈSE DE GLICOLS  $\alpha$ - $\alpha'$ -DI-ÉTHYLÉNIQUE DE LA FORME  $R-CHOH-C(OH)R'-R''$ .

2<sup>e</sup> THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 20 décembre 1960 devant la Commission d'examen.

MM. WIEMANN.

*Président,*

NORMANT.

FREYMANN.

} *Examineurs.*

CHARTRES  
IMPRIMERIE DURAND

9, RUE FULBERT, 9

—  
1963



# FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

## PROFESSEURS

Doyen.....J. PÉRÈS.

|                     |   |                                            |                      |   |                                              |
|---------------------|---|--------------------------------------------|----------------------|---|----------------------------------------------|
| G. JULIA .....      | T | Analyse supérieure et Algèbre supérieure.  | NORMANT .....        | T | Synthèse organique.                          |
| DE BROGLIE .....    | T | Théories physiques.                        | BÉNARD .....         | T | Chimie minérale.                             |
| PRENANT .....       | T | Anatomie et histol. comparées.             | BUVAT .....          | T | Botanique (E.N.S.).                          |
| PÉRÈS .....         | T | Mécanique des fluides et applications.     | DUGUÉ .....          | T | Statistiques mathématiques.                  |
| BARRABÉ .....       | T | Géologie struct. et Géologie appliquée.    | GELOSO .....         | T | Chimie (S.P.C.N.).                           |
| BOURCART .....      | T | Géogr. physique et Géol. dynamique.        | SOULAIRAC .....      | T | Psychophysiologie.                           |
| PLANTÉFOL .....     | T | Botanique.                                 | ULRICH .....         | T | Physiologie végétale.                        |
| GRASSÉ .....        | T | Évolution des êtres organisés.             | MARÉCHAL .....       | T | Optique théorique et appliquée.              |
| PRÉVOST .....       | T | Chimie organique.                          | KIRRMANN .....       | T | Théories chimiques.                          |
| BOULIGAND .....     | T | Application de l'analyse à la Géométrie.   | CHADEFAUD .....      | T | Botanique.                                   |
| CHAUDRON .....      | T | Chimie appliquée.                          | Mlle LE BRETON ..... | T | Physiol. générale.                           |
| WYART .....         | T | Minéralogie.                               | SALEM .....          | T | Mathématiques générales.                     |
| TEISSIER .....      | T | Zoologie.                                  | LELONG .....         | T | Mathématiques générales.                     |
| MANGENOT .....      | T | Biologie végétale.                         | DEVILLERS .....      | T | Anatomie et Histol. comparées.               |
| P. AUGER .....      | T | Physique quantique et relativité.          | EHRESMANN .....      | T | Topologie algébrique.                        |
| MONNIER .....       | T | Physiologie générale.                      | FRANÇON .....        | T | Physique (S.P.C.N.).                         |
| PIVETEAU .....      | T | Paléontologie.                             | GLANGEAUD .....      | T | Géogr. physique et Géologie dynamique.       |
| ROCARD .....        | T | Physique (E.N.S.).                         | GODEMENT .....       | T | Mathématiques (M.G.P.).                      |
| H. CARTAN .....     | T | Mathématiques (E.N.S.).                    | PISOT .....          | T | Techniques mathém. de la Physique.           |
| LAFFITTE .....      | T | Chimie Générale.                           | E. ROCH .....        | T | Géologie.                                    |
| FAVARD .....        | T | Géométrie supérieure.                      | SCHATZMANN .....     | T | Astrophysique.                               |
| COULOMB .....       | T | Physique du Globe.                         | TERMIER .....        | T | Paléontologie stratigraphique.               |
| Mlle COUSIN .....   | T | Biologie animale (S.P.C.N.).               | ZAMANSKY .....       | T | Mathématiques générales.                     |
| CHRÉTIEN .....      | T | Chimie minérale.                           | LENNUIER .....       | T | Physique (M.G.P.).                           |
| P. DRACH .....      | T | Zoologie.                                  | RIZET .....          | T | Génétique.                                   |
| KASTLER .....       | T | Physique (E.N.S.).                         | ROUTHIER .....       | T | Géologie appliquée.                          |
| EPHRUSSI .....      | T | Génétique.                                 | Mme TONNELAT .....   | T | Relativité.                                  |
| WURMSER .....       | T | Biologie physico-chimique.                 | DIXMIER .....        | T | Mathématiques (M.P.C.).                      |
| RIVIÈRE .....       | T | Géologie (S.P.C.N.) (Orsay).               | SOUCHAY .....        | T | Chimie générale.                             |
| GAUTHERET .....     | T | Biol. Végétale (P.C.B.).                   | AIGRAIN .....        | T | Électrotechn. générale.                      |
| LUCAS .....         | T | Recherches Physiques.                      | BRUSSET .....        | T | Chimie minérale.                             |
| A. THOMAS .....     | T | Biol. cellulaire.                          | M. LÉVY .....        | T | Physique théorique des hautes énergies.      |
| ARNULF .....        | T | Optique appliquée.                         | Mme CHAIX .....      | T | Chimie biologique.                           |
| M. MORAND .....     | T | Enseignement de Physique.                  | Mme HUREL-PY .....   | T | Biol. vég. (P.C.B.).                         |
| SOLEILLET .....     | T | Physique (P.C.B.).                         | PIAUX .....          | T | Chimie (M.P.C.).                             |
| FORTIER .....       | T | Mécanique expérimentale des fluides.       | BRUN .....           | T | Mécanique expér. des Fluides.                |
| DANJON .....        | T | Astronomie.                                | LEDERER .....        | T | Chimie biologique.                           |
| PETIT .....         | T | Biologie maritime.                         | Mme DUBREIL .....    | T | Mathématiques.                               |
| QUENEY .....        | T | Météorologie et dynamique atmosphérique.   | Mme LELONG .....     | T | Mathé. (E.N.S.).                             |
| GALLIEN .....       | T | Embryologie.                               | BELLAIR .....        | T | Géologie (S.P.C.N.).                         |
| EICHHORN .....      | T | Biologie végétale (S.P.C.N.).              | COTTE .....          | T | Physique (Orsay).                            |
| DE CUGNAC .....     | T | Biologie végétale (S.P.C.N.).              | J. E. DUBOIS .....   | T | Chimie organique.                            |
| Mlle CAUCHOIS ..... | T | Chimie Physique.                           | LAMOTTE .....        | T | Zoologie (E.N.S.).                           |
| THELLIER .....      | T | Physique du Globe.                         | A. MICHEL .....      | T | Chimie (S.P.C.N.).                           |
| L. HÉRITIER .....   | T | Génétique.                                 | OLMER .....          | T | Énergétique Générale.                        |
| GRIVET .....        | T | Radioélectricité.                          | ROUAULT .....        | T | Physique générale.                           |
| PONCIN .....        | T | Mécanique générale.                        | GAUTHIER .....       | T | Mécanique appliquée.                         |
| DUBREIL .....       | T | Arithmétique et théorie des nombres.       | BARCHIEWITZ .....    | T | Chimie Physique.                             |
| QUELET .....        | T | Chimie organique.                          | BROSSEL .....        | T | Physique atomique.                           |
| CAGNIARD .....      | T | Géophysique appliquée.                     | BUSER .....          | T | Physiologie comparée.                        |
| CHAMPETIER .....    | T | Chimie macromoléculaire.                   | CAMUS .....          | T | Physiol. Vég. (3 <sup>e</sup> Cycle).        |
| CUVILLIER .....     | T | Micropaléontologie.                        | CASTAING .....       | T | Physique générale.                           |
| JUNG .....          | T | Pétrographie.                              | CURIEN .....         | T | Minéralogie et cristallographie.             |
| TRILLAT .....       | T | Microscopie et diffract. électronique.     | MOYSE .....          | T | Physiol. Vég. (Orsay).                       |
| WIEMANN .....       | T | Chimie organique et structurale.           | PANNETIER .....      | T | Chimie (S.P.C.N.).                           |
| JACQUINOT .....     | T | Spectroscopie et physique céleste.         | POSSOMPES .....      | T | Zoologie.                                    |
| VASSY .....         | T | Physique de l'atmosphère.                  | PULLMANN .....       | T | Chimie théorique.                            |
| DESTOUCHES .....    | T | Théories physiques.                        | TEILLAC .....        | T | Physique nucléaire.                          |
| PRUVOST .....       | T | Géologie.                                  | TEILLAC .....        | T | Physique nucléaire et radioactivité.         |
| AMIEL .....         | T | Chimie générale.                           | TONNELAT .....       | T | Biol. physicochimique.                       |
| HOCART .....        | T | Minéralogie.                               | VILLE .....          | T | Économétrie.                                 |
| J. P. MATHIEU ..... | T | Physique (Orsay).                          | WILLEMART .....      | T | Chimie (P.C.B.).                             |
| COUTEAUX .....      | T | Biol. animale (P.C.B.).                    | DODÉ .....           | T | Chimie (S.P.C.N.) (Orsay).                   |
| MAY .....           | T | Zoologie (Orsay).                          | FREYMAN .....        | T | Physique générale.                           |
| CHOQUET .....       | T | Théorie des fonctions et Topologie.        | GUINOCHET .....      | T | Biol. Vég. (Orsay).                          |
| FELDMANN .....      | T | Biol. végétale marine.                     | ROLLET .....         | T | Chimie (P.C.B.).                             |
| GUINIER .....       | T | Physique des Solides.                      | Mlle JOSIEN .....    | T | Chimie (P.C.B.).                             |
| JOST .....          | T | Physiologie comparée.                      | CHEVALLEY .....      | T | Géométrie algébrique et théorie des groupes. |
| FORTET .....        | T | Calcul des prob. et physique mathématique. | ARNOULT .....        | T | Électronique.                                |
| SCHWARTZ .....      | T | Calcul diff. et Intégral.                  | CHAPELLE .....       | T | Physique (M.P.C.) (Orsay).                   |
| CHOUARD .....       | T | Physiologie végétale.                      | DELANGE .....        | T | Mathématiques (Orsay).                       |
| MALAVARD .....      | T | Aviation.                                  | DENY .....           | T | Mathématiques (M.G.P.).                      |
| BRELOT .....        | T | Calcul différentiel.                       | GERMAIN .....        | T | Mécanique théorique des fluides.             |
|                     |   |                                            | G. LUCAS .....       | T | Géologie.                                    |



|                                |   |                                           |                                 |  |                                                                                   |
|--------------------------------|---|-------------------------------------------|---------------------------------|--|-----------------------------------------------------------------------------------|
| ALLARD .....                   |   | Chimie Physique.                          | BERTEIN .....                   |  | Electronique.                                                                     |
| BERTHELOT .....                |   | Physique Nucléaire et Radioactivité.      | BOUSSIÈRES .....                |  | Chimie des Radioéléments.                                                         |
| BRICARD .....                  |   | Météorologie et Physique de l'Atmosphère. | M <sup>me</sup> COUTURE .....   |  | Physique (P.C.B.).                                                                |
| M <sup>me</sup> ALBE-FESSARD . |   | Psychophysiol.                            | ELLENBERGER .....               |  | Géologie Structurale et Géologie appliquée.                                       |
| FRIEDEL .....                  |   | Physique des Solides.                     | FRANC .....                     |  | Biologie animale.                                                                 |
| M. JULIA .....                 |   | Étude des molécules organiques complexes. | SCHNELL .....                   |  | Botanique tropicale.                                                              |
| LENDER .....                   |   | Biol. Animale (S.P.C.N.) (Orsay).         | STOLKOWSKI .....                |  | Physiologie générale.                                                             |
| MAGAT .....                    |   | Physico-chimie des Rayonnements.          | ACHER .....                     |  | Chimie Biologique (Orsay).                                                        |
| M <sup>lle</sup> QUINTIN ..... | T | Électrochimie.                            | BAUDOIN .....                   |  | Biologie animale (P.C.B.).                                                        |
| MONOD .....                    | T | Chimie du métabolisme.                    | BEAUMONT .....                  |  | Biologie animale (S.P.C.N.).                                                      |
| BENOIT .....                   | T | Physiologie animale.                      | BLAMONT .....                   |  | Géophysique Ionosphère                                                            |
| DE POSSEL .....                | T | Analyse numérique.                        | BOURREAU .....                  |  | Biologie Végétale S.P.C.N. (Orsay).                                               |
| CHARLOT .....                  | T | Chimie analytique.                        | D. CURIE .....                  |  | Physique (M.G.P.)                                                                 |
| HAISSINSKY .....               | T | Radiochimie.                              | DURAND-DELGA ....               |  | Géologie.                                                                         |
| LEMÉE .....                    | T | Physiologie B.M.P.V.                      | FREON .....                     |  | Chimie (P.C.B.).                                                                  |
| GUÉRIN .....                   | T | Chimie M.C.P.                             | HELLER .....                    |  | Physiologie végétale.                                                             |
| M. CHATELET .....              |   | Chimie (S.P.C.N.).                        | TORTRAT .....                   |  | Calcul des Probabilités.                                                          |
| JEAN .....                     |   | Physique Nucléaire et Radioactivité.      | CAILLEUX .....                  |  | Géologie (S.P.C.N.).                                                              |
| MATTLER .....                  |   | Physique (S.P.C.N.).                      | MAGNAN .....                    |  | Physique (M.P.C.).                                                                |
| L. MICHEL.....                 |   | Physique théorique des hautes énergies.   | DAUDEL.....                     |  | Mécanique Ondulatoire appliquée à la chimie théorique et à la Physique Nucléaire. |
| RUMPF .....                    |   | Chimie (P.C.B.).                          | M <sup>lle</sup> FOURCROY ..... |  | Biologie Végétale.(S.P.C.N.).                                                     |
| BERGERARD .....                |   | Zoologie (Orsay).                         |                                 |  |                                                                                   |

Secrétaire général.....R. POULAIN.



LEONARD A LA JOYEUSE  
J. MON. ACUTE MOUSSE J. WENTLEY

AUX MIENS ET A MES AMIS

Témoignage de nos profonds sentiments.

*A MON MAITRE MONSIEUR J. WIEMANN*

PROFESSEUR A LA SORBONNE

*Témoignage de ma profonde reconnaissance.*

## PARTIE THÉORÉTIQUE

### CHAPITRE PREMIER

#### A. — CRYSTALLISATION D'UN MÉLANGE BINAIRE

Les cristaux de sel sont obtenus par évaporation d'une solution saturée de sel dans l'eau. Les cristaux de sucre sont obtenus par évaporation d'une solution saturée de sucre dans l'eau. Les cristaux de nitrate de potassium sont obtenus par évaporation d'une solution saturée de nitrate de potassium dans l'eau.

Ce travail a été effectué au laboratoire de chimie organique structurale de la Sorbonne, 24, rue Lhomond, Paris.

Je remercie M. le Professeur J. WIEMANN qui a inspiré et dirigé ce travail, de l'accueil bienveillant qu'il m'a réservé dans son laboratoire et des conseils et encouragements qu'il m'a toujours prodigués.

Ma reconnaissance va également à M. le Professeur H. NORMANT pour l'intérêt constant qu'il a porté à mon travail.

Je remercie M. le Professeur R. FREYMAN, d'avoir bien voulu participer à mon jury de thèse.

Je remercie mes camarades de laboratoire de l'ambiance sympathique qu'ils ont su créer, me permettant ainsi de mieux apprécier le travail d'équipe.

#### B. — SÉPARATION D'UN MÉLANGE BINAIRE

#### 1. — Séparation d'un mélange binaire par cristallisation

On peut séparer un mélange binaire par cristallisation si les deux composants ont des points de fusion différents. On chauffe le mélange jusqu'à ce qu'il soit complètement fondu, puis on le refroidit lentement. Le premier composé à cristalliser est celui qui a le point de fusion le plus élevé.

On peut également séparer un mélange binaire par cristallisation si les deux composants ont des solubilités différentes. On dissout le mélange dans un solvant approprié, puis on refroidit la solution. Le premier composé à cristalliser est celui qui a la solubilité la plus faible.

On peut également séparer un mélange binaire par cristallisation si les deux composants ont des densités différentes. On chauffe le mélange jusqu'à ce qu'il soit complètement fondu, puis on le refroidit lentement. Le premier composé à cristalliser est celui qui a la densité la plus élevée.

On peut également séparer un mélange binaire par cristallisation si les deux composants ont des points de fusion différents. On chauffe le mélange jusqu'à ce qu'il soit complètement fondu, puis on le refroidit lentement. Le premier composé à cristalliser est celui qui a le point de fusion le plus élevé.

On peut également séparer un mélange binaire par cristallisation si les deux composants ont des solubilités différentes. On dissout le mélange dans un solvant approprié, puis on refroidit la solution. Le premier composé à cristalliser est celui qui a la solubilité la plus faible.

On peut également séparer un mélange binaire par cristallisation si les deux composants ont des densités différentes. On chauffe le mélange jusqu'à ce qu'il soit complètement fondu, puis on le refroidit lentement. Le premier composé à cristalliser est celui qui a la densité la plus élevée.

On peut également séparer un mélange binaire par cristallisation si les deux composants ont des points de fusion différents. On chauffe le mélange jusqu'à ce qu'il soit complètement fondu, puis on le refroidit lentement. Le premier composé à cristalliser est celui qui a le point de fusion le plus élevé.

On peut également séparer un mélange binaire par cristallisation si les deux composants ont des solubilités différentes. On dissout le mélange dans un solvant approprié, puis on refroidit la solution. Le premier composé à cristalliser est celui qui a la solubilité la plus faible.

On peut également séparer un mélange binaire par cristallisation si les deux composants ont des densités différentes. On chauffe le mélange jusqu'à ce qu'il soit complètement fondu, puis on le refroidit lentement. Le premier composé à cristalliser est celui qui a la densité la plus élevée.

On peut également séparer un mélange binaire par cristallisation si les deux composants ont des points de fusion différents. On chauffe le mélange jusqu'à ce qu'il soit complètement fondu, puis on le refroidit lentement. Le premier composé à cristalliser est celui qui a le point de fusion le plus élevé.

On peut également séparer un mélange binaire par cristallisation si les deux composants ont des solubilités différentes. On dissout le mélange dans un solvant approprié, puis on refroidit la solution. Le premier composé à cristalliser est celui qui a la solubilité la plus faible.

On peut également séparer un mélange binaire par cristallisation si les deux composants ont des densités différentes. On chauffe le mélange jusqu'à ce qu'il soit complètement fondu, puis on le refroidit lentement. Le premier composé à cristalliser est celui qui a la densité la plus élevée.

On peut également séparer un mélange binaire par cristallisation si les deux composants ont des points de fusion différents. On chauffe le mélange jusqu'à ce qu'il soit complètement fondu, puis on le refroidit lentement. Le premier composé à cristalliser est celui qui a le point de fusion le plus élevé.

On peut également séparer un mélange binaire par cristallisation si les deux composants ont des solubilités différentes. On dissout le mélange dans un solvant approprié, puis on refroidit la solution. Le premier composé à cristalliser est celui qui a la solubilité la plus faible.

On peut également séparer un mélange binaire par cristallisation si les deux composants ont des densités différentes. On chauffe le mélange jusqu'à ce qu'il soit complètement fondu, puis on le refroidit lentement. Le premier composé à cristalliser est celui qui a la densité la plus élevée.

On peut également séparer un mélange binaire par cristallisation si les deux composants ont des points de fusion différents. On chauffe le mélange jusqu'à ce qu'il soit complètement fondu, puis on le refroidit lentement. Le premier composé à cristalliser est celui qui a le point de fusion le plus élevé.

On peut également séparer un mélange binaire par cristallisation si les deux composants ont des solubilités différentes. On dissout le mélange dans un solvant approprié, puis on refroidit la solution. Le premier composé à cristalliser est celui qui a la solubilité la plus faible.

On peut également séparer un mélange binaire par cristallisation si les deux composants ont des densités différentes. On chauffe le mélange jusqu'à ce qu'il soit complètement fondu, puis on le refroidit lentement. Le premier composé à cristalliser est celui qui a la densité la plus élevée.

On peut également séparer un mélange binaire par cristallisation si les deux composants ont des points de fusion différents. On chauffe le mélange jusqu'à ce qu'il soit complètement fondu, puis on le refroidit lentement. Le premier composé à cristalliser est celui qui a le point de fusion le plus élevé.

On peut également séparer un mélange binaire par cristallisation si les deux composants ont des solubilités différentes. On dissout le mélange dans un solvant approprié, puis on refroidit la solution. Le premier composé à cristalliser est celui qui a la solubilité la plus faible.

On peut également séparer un mélange binaire par cristallisation si les deux composants ont des densités différentes. On chauffe le mélange jusqu'à ce qu'il soit complètement fondu, puis on le refroidit lentement. Le premier composé à cristalliser est celui qui a la densité la plus élevée.

On peut également séparer un mélange binaire par cristallisation si les deux composants ont des points de fusion différents. On chauffe le mélange jusqu'à ce qu'il soit complètement fondu, puis on le refroidit lentement. Le premier composé à cristalliser est celui qui a le point de fusion le plus élevé.

On peut également séparer un mélange binaire par cristallisation si les deux composants ont des solubilités différentes. On dissout le mélange dans un solvant approprié, puis on refroidit la solution. Le premier composé à cristalliser est celui qui a la solubilité la plus faible.

On peut également séparer un mélange binaire par cristallisation si les deux composants ont des densités différentes. On chauffe le mélange jusqu'à ce qu'il soit complètement fondu, puis on le refroidit lentement. Le premier composé à cristalliser est celui qui a la densité la plus élevée.



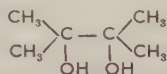
## PARTIE THÉORIQUE

### CHAPITRE PREMIER

#### A. — GÉNÉRALITÉS SUR LA RÉDUCTION DUPLICATIVE DE COUPLES ALDÉHYDES CÉTONES

Par l'action de divers agents de réduction chimique, les cétones aliphatiques peuvent conduire aux pinacols correspondants; les méthodes de réduction le plus généralement employées utilisent les amalgames de sodium, de magnésium, d'aluminium; on peut encore utiliser la réduction électrolytique.

Ainsi, le pinacol



est très aisément préparé, en réduisant l'acétone par l'amalgame de magnésium (1).

Les mêmes méthodes de réduction appliquées aux aldéhydes saturés aliphatiques conduisent surtout aux alcools correspondants.

La duplication se produit si l'aldéhyde est  $\alpha$ -éthylénique et dans le cas des aldéhydes aromatiques (2) pour lesquels on obtient l'alcool du type benzylique avec accessoirement le glycol correspondant. Une activation en  $\alpha$  du groupement CHO semble donc être très favorable à la condensation en pinacol des aldéhydes. Cette condition n'est toutefois pas nécessaire, car l'éthanal par réduction électrolytique avec cathode à goutte de mercure donne avec un bon rendement du diméthylglycol (3).

Le premier exemple de duplication d'aldéhydes  $\alpha$ -éthyléniques remonte à GRINER (4). Une généralisation de la réduction condensatrice par WIEMANN (5) conduit à la préparation de glycols bisecondaires dissymétriques.

La réduction condensatrice de cétones  $\alpha$ -éthyléniques a fait l'objet d'un travail d'ensemble de WIEMANN et ses élèves (5 bis).

#### B. — RÉDUCTION D'UN MÉLANGE ÉQUIMOLÉCULAIRE D'ALDÉHYDES ET DE CÉTONES $\alpha$ -ÉTHYLÉNIQUES

##### a) But de l'étude.

Nous nous sommes proposés de faire la réduction condensatrice d'un mélange équimoléculaire d'aldéhyde et de cétone, tous deux  $\alpha$ -éthyléniques. Dans le cas d'un mélange d'aldéhydes l'expérience a montré que, surtout avec des mélanges d'aldéhydes très différents, le glycol mixte prédomine.

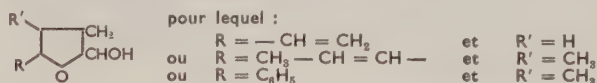
Rappelons quelques résultats utiles pour notre étude.

Lors de l'étude de la réduction des aldéhydes  $\alpha$ -éthyléniques les conditions expérimentales conduisant à la formation d'un  $\alpha$ -glycol ont été précisées. Cet  $\alpha$ -glycol n'est pas naturellement le seul composé possible.

Pour les aldéhydes  $\alpha$ -éthyléniques linéaires, la réduction par le zinc et l'acide acétique conduit préférentiellement à la formation de glycol  $\alpha$  avec formation d'alcool

$\alpha$ -éthylénique comme produit secondaire. La réduction de l'aldéhyde crotonique (6) fournit le dipropényl glycol et l'alcool crotonylique avec des rendements respectifs de 60 et 25%. Quand l'aldéhyde est  $\alpha$ -substitué le rendement en alcool éthylénique augmente. La réduction de l' $\alpha,\beta$ -diméthylacroléine, donne l'alcool diméthylacrylique avec un rendement de 30-35% (7).

La réduction par d'autres métaux plus électro-positifs, par exemple le magnésium (8), conduit non pas au glycol mais à des hydroxytétrahydrofurannes du type :



La réduction de cétones  $\alpha$ -éthyléniques quelque soit le réducteur employé n'est jamais sélective.

Des études de réduction ont été faites, en particulier sur l'oxyde de mésityle (9), la méthyl-vinyl cétone (10), la méthyl-isopropényl-cétone (11).

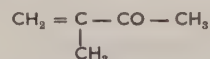
Avec la méthyl-vinyl-cétone  $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CO} - \text{CH}_3$  les divers agents de réduction conduisent à un mélange de la dicétone (I).



et du glycol (II)

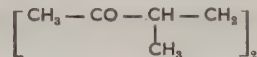


La méthyl isopropényl cétone

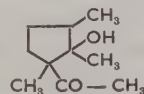


n'a pu jusqu'à présent être réduite en glycol correspondant.

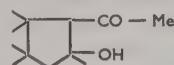
Par le zinc, les rendements en produits réduits de duplication sont mauvais (10 %), ils sont meilleurs avec l'amalgame de sodium (60 %) et on isole un mélange des dicétones



et des cétoles *cis* et *trans* provenant de la cyclisation de ces dicétones



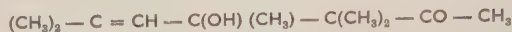
Dans le cas de l'oxyde de mésityle, (9) la dicétone n'a pas été isolée et le glycol n'est produit qu'en faible quantité. Les seuls produits facilement isolables sont les diastéréoisomères cycliques correspondant à la formule plane A



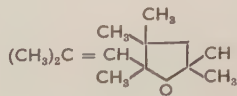
et un  $\alpha$ -hydroxytétrahydrofuranne substitué B.

Pour expliquer la formation de ce composé B on peut

supposer que dans la réduction condensatrice, il se forme la  $\gamma$ -hydroxycétone :



qui se cyclise en une  $\alpha$ -hydroxytétrahydrofuranne B



Nous avons tiré parti de ces résultats dans l'étude de la réduction de couples aldéhyde et cétone en nous plaçant dans des conditions entraînant une certaine sélectivité, en ce qui concerne les aldéhydes, la réduction des cétones n'en donnant jamais.

Il nous a paru intéressant d'étudier les conditions conduisant au glycol, c'est-à-dire la réduction par le zinc et l'acide acétique.

D'autre part, il nous fallait opérer selon une méthode qui — outre une certaine sélectivité — pouvait être préparative et permettre d'obtenir assez de produit pour une étude approfondie de ses propriétés chimiques; la méthode polarographique était donc exclue. — Elle a toutefois permis à PASTERNAK (12) de proposer un mécanisme de la réduction.

#### Propriétés générales des glycols obtenus.

Dans les réductions mixtes effectuées, nous avons effectivement obtenu les glycols, qui sont en général, des liquides, quelques-uns sont cristallisés; ce dernier cas est intéressant, une sélectivité ayant pu être constaté pour certains couples de composés carbonylés.

Les  $\alpha$ -glycols peuvent donner lieu à une transposition du type pinacolique qui nous a paru intéressante à étudier, et nous avons pu montrer que, effectivement, cette transposition était en accord avec les résultats acquis concernant les aptitudes migratrices.

Reprenant les travaux d'URION (13), sur la déshydratation catalytique des  $\alpha$ -glycols biéthyléniques, nous avons pu déterminer la nature des produits obtenus.

## CHAPITRE II

### ÉTUDE DE LA RÉDUCTION DE MÉLANGES D'ALDÉHYDES ET DE CÉTONES $\alpha$ -ÉTHYLÉNIQUES

#### A. — Condition de la réduction.

Les réductions ont été effectuées dans des conditions aussi identiques que possible.

Nous avons utilisé du zinc en poudre très fine de granulométrie constante. La température a été maintenue vers  $-10^\circ$ . Nous avons opéré sur des quantités équimoléculaires d'aldéhyde et de cétone avec trois fois la quantité stœchiométrique de zinc et d'acide acétique à 90 % nécessaire à la réduction.

La durée de réduction est d'environ 24 h. Le solvant est un mélange eau-éther donc pratiquement hétérogène nécessitant une forte agitation.

Nous sommes efforcés dans toutes nos expériences de respecter et de systématiser toutes ces conditions.

La réduction nous a effectivement fourni à côté des produits de réduction simple, c'est-à-dire :

— l'alcool  $\alpha$ -éthylénique correspondant à l'aldéhyde; — la cétone saturée provenant de l'hydrogénation de la cétone  $\alpha$ -éthylénique;

— des produits de réduction duplicative constitués uniquement par des glycols :

— glycols bissecondaires provenant de la réduction duplicative de l'aldéhyde;

— glycols bitertiaires provenant de la réduction duplicative de la cétone (en faible quantité);

— glycols tertiaires, secondaire provenant de la réduction duplicative du couple aldéhyde-cétone.

Ces derniers glycols mixtes font l'objet essentiel de notre étude.

La séparation des produits de réduction simple des produits condensés est facile; par contre la séparation des glycols existant éventuellement dans le mélange est souvent délicate, en raison de la proximité de leurs points d'ébullition : d'où la nécessité de plusieurs tours de distillation sur colonne à bande tournante.

Nous désignerons par le terme de « rendement » le poids de glycol rapporté à 100 g de produits isolables après les manipulations de réduction et d'extraction; très peu de produits de départ reste non transformé dans tous les cas.

Le taux de formation des glycols mixtes que nous avons effectivement isolés, ainsi que ceux des glycols symétriques formés en même temps sont indiqués dans le tableau I.

#### B. — Structure des produits de condensation.

Nous avons en premier lieu démontré la possibilité de synthèse d'un  $\alpha$ -glycol secondaire-tertiaire par réduction d'un couple aldéhyde-cétone. Nous avons ensuite étendu l'étude de la réaction aux divers couples aldéhyde cétone mentionnés au tableau I en vue de déterminer l'influence de la structure de l'aldéhyde et de la cétone sur la formation du glycol mixte.

Toutefois, certains essais ont conduit à la formation de glycols mixtes en quantité très faible ou pratiquement nulle.

C'est le cas des couples :

- Pentène-2 one-4 et aldéhyde crotonique.
- Méthyl-2 pentène-2 one-4 et aldéhyde crotonique.
- Méthyl-2 butène-1 one-3 et acroléine.

Ceci est à rapprocher du fait que les cétones mentionnées, réduites isolément, dans les mêmes conditions, conduisent à des rendements pratiquement nuls en  $\alpha$ -glycols bitertiaires symétriques.

On isole alors, dans le cas des couples cités ci-dessus, à côté du glycol bissecondaire et de l'alcool primaire provenant de l'aldéhyde, la cétone saturée résultant de la réduction simple de la cétone éthylénique : chacun des constituants du couple se comporte comme s'il était seul.

#### Réduction du couple méthyl-vinyl-cétone et aldéhyde crotonique.

##### Méthyl-3 heptadiène-1,5 diol-3,4

Les glycols provenant de la réduction de la méthyl-vinyl-cétone et de l'aldéhyde crotonique traités isolément sont connus.

Leurs points d'ébullition sont les suivants :

a) Diméthyl-3,4 hexadiène-1,5 diol-3,4  
Eb<sub>15</sub> =  $88^\circ$  (10)

b) Octadiène-2,6 diol-4,5  
Eb<sub>15</sub> =  $121^\circ$  (6)

Le glycol mixte correspondant à ce couple doit avoir un point d'ébullition intermédiaire.

TABLEAU I

| <p>Aldéhyde</p> $\begin{array}{c} R_1 \\ R_2 \end{array} \text{C} = \text{C} - \text{CHO} \\   \\ R_3$                                      | <p>Cétone</p> $\begin{array}{c} R'_1 \\ R'_2 \end{array} \text{C} = \text{C} - \text{CO} - \text{CH}_3 \\   \\ R'_3$ | <p>Diol mixte</p> | <p>Diol bisecendaire</p> | <p>Diol bitertiaire</p> | <p>Produits de réductions<br/>simples</p> |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|--------------------------|-------------------------|-------------------------------------------|
| <p>Acroléine</p> $R_1 = H$<br>$R_2 = H$ $R_3 = H$                                                                                           | <p>Méthyl-vinyl-cétone</p> $R'_1 = H$<br>$R'_2 = H$ $R'_3 = H$                                                       | 30 %              | 50 %                     | 5 %                     |                                           |
| <p><math>\alpha</math>-méthyl-acroléine</p> $R_1 = H$<br>$R_2 = H$ $R_3 = \text{CH}_3$                                                      | méthyl-vinyl-cétone                                                                                                  | 40 %              | 10 %                     | 5 %                     |                                           |
| <p><math>\alpha</math>-éthyl-acroléine</p> $R_1 = H$<br>$R_2 = H$ $R_3 = \text{C}_2\text{H}_5$                                              | méthyl-vinyl-cétone                                                                                                  | 10 %              | 30 %                     | 5 %                     |                                           |
| <p>Aldéhyde crotonique</p> $R_1 = \text{CH}_3$<br>$R_2 = H$ $R_3 = H$                                                                       | méthyl-vinyl-cétone                                                                                                  | 80 %              | 5 %                      | 5 %                     |                                           |
| <p>Aldéhyde tiglique</p> $R_1 = \text{CH}_3$<br>$R_2 = H$ $R_3 = \text{CH}_3$                                                               | méthyl-vinyl-cétone                                                                                                  | 60 %              | 5 %                      | 5 %                     |                                           |
| <p><math>\alpha</math>-méthyl <math>\beta</math>-éthyl acroléine</p> $R_1 = \text{C}_2\text{H}_5$<br>$R_2 = H$ $R_3 = \text{CH}_3$          | méthyl-vinyl-cétone                                                                                                  | 45-50 %           | 10 %                     | 5 %                     |                                           |
| <p><math>\alpha</math>-éthyl <math>\beta</math>-propyl acroléine</p> $R_1 = \text{C}_3\text{H}_7$<br>$R_2 = H$ $R_3 = \text{C}_2\text{H}_5$ | méthyl-vinyl-cétone                                                                                                  | 1-2 %             | 10 %                     | 5 %                     |                                           |
| <p>Citral</p> $R_1 = \frac{\text{CH}_3}{\text{CH}_3} \text{C} = \text{CH} - (\text{CH}_2)_2$<br>$R_2 = \text{CH}_3$<br>$R_3 = H$            | méthyl-vinyl-cétone                                                                                                  | 5 %               | 40 %                     | 1-2 %                   |                                           |
| <p>Acroléine</p>                                                                                                                            | <p>méthyl-isopropényl-cétone</p> $R'_1 = H$<br>$R'_2 = H$ $R'_3 = \text{CH}_3$                                       | 0 %               | 60 %                     | 0 %                     |                                           |
| <p><math>\alpha</math>-méthyl acroléine</p>                                                                                                 | méthyl isopropényl cétone                                                                                            | 50 %              | 10 %                     | 0 %                     |                                           |
| <p><math>\alpha</math>-éthyl acroléine</p>                                                                                                  | méthyl isopropényl cétone                                                                                            | 15 %              | 25 %                     | 0 %                     |                                           |
| <p>Aldéhyde crotonique</p>                                                                                                                  | méthyl isopropényl cétone                                                                                            | 80 %              | 10 %                     | 0 %                     |                                           |
| <p>Aldéhyde tiglique</p>                                                                                                                    | méthyl-isopropényl cétone                                                                                            | 90 %              | 1-2 %                    | 0 %                     |                                           |
| <p><math>\alpha</math>-méthyl <math>\beta</math>-éthyl acroléine</p>                                                                        | méthyl isopropényl cétone                                                                                            | 80-85 %           | 5 %                      | 0 %                     |                                           |

TABLEAU I (suite)

| Aldéhyde<br>$\begin{array}{c} R_1 \\ \diagup \\ C = C - CHO \\ \diagdown \\ R_2 \quad   \\ \quad R_3 \end{array}$ | Cétone<br>$\begin{array}{c} R'_1 \\ \diagup \\ C = C - CO - CH_3 \\ \diagdown \\ R'_2 \quad   \\ \quad R'_3 \end{array}$ | Diol mixte                                      | Diol bisecondaire | Diol bitertiaire | Produits de réductions simples |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|-------------------|------------------|--------------------------------|
| $\alpha$ -éthyl $\beta$ -propyl acroléine                                                                         | méthyl isopropényle cétone                                                                                               | 1-2 %                                           | 10 %              | 0 %              |                                |
| Aldéhyde crotonique                                                                                               | Penténone<br>$R'_1 = CH_3 \quad R'_3 = H$<br>$R'_2 = H$                                                                  | 0 %                                             | 50 %              | 0 %              |                                |
| Aldéhyde crotonique (*)                                                                                           | Oxyde de mésityle<br>$R'_1 = CH_3 \quad R'_3 = H$<br>$R'_2 = CH_3$                                                       | produits de déshydratation très faible quantité | 35-40 %           | 0 %              |                                |
| Aldéhyde crotonique                                                                                               | Diméthyl pentenone<br>$R'_1 = CH_3 \quad R'_3 = CH_3$<br>$R'_2 = CH_3$                                                   | 0 %                                             | 40 %              | 0 %              |                                |
| Citral                                                                                                            | Oxyde de mésityle                                                                                                        | 0 %                                             | 50 %              | 0 %              |                                |

(\*) Pascal: Diplôme d'études supérieures, 1959.

Nous avons isolé à côté de *a*) et de *b*) un produit  $Eb_{15} = 105^\circ$  (Rdt. = 80%); il s'agit du glycol mixte — le méthyl-3 heptadiène-1,5 diol-3,4.

En effet, ce produit  $n_D^{18} = 1,478$ ;  $d_4^{20} = 0,984$  a une réfraction moléculaire de 40,9 pour 41,2 théorique — présente deux fonctions alcool décelées par le dosage des H mobiles suivant ZEREWITINOFF; l'une de ces fonctions est secondaire, l'autre est tertiaire comme le prouve le spectre infrarouge.

3 390  $cm^{-1}$  (OH associé) 1 183  $cm^{-1}$  (OH 3<sup>aire</sup>) 1 081  $cm^{-1}$  (OH 2<sup>aire</sup>) et la dégradation par le tétracétate de plomb du glycol saturé correspondant

— possède deux liaisons éthyléniques, l'une vinylique pour laquelle on observe les valeurs

3 077  $cm^{-1}$ , 1 855  $cm^{-1}$ , 1 639  $cm^{-1}$ , 924  $cm^{-1}$

l'autre disubstitué *trans*

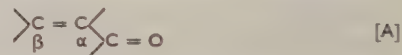
1 678  $cm^{-1}$ , 970  $cm^{-1}$

Enfin, le fait que le glycol de condensation se prête à une transposition pinacolique normale peut être considéré comme confirmant sa structure.

### C. — Influence de la structure des réactants sur la formation des glycols mixtes.

Les résultats encourageants obtenus dans la réduction du mélange méthyl-vinyl-cétone et aldéhyde crotonique nous ont conduit à faire une étude systématique de l'influence de la position des substituants sur les carbones  $\alpha$  et  $\beta$

du système conjugué (A) tant en ce qui concerne l'aldéhyde que la cétone



La réduction condensatrice d'un couple de composés de structure [A] est sous la dépendance d'un certain nombre de facteurs:

a) *Conditions expérimentales.* — Autant que possible identiques, en particulier en ce qui concerne la surface du métal.

b) *Phénomènes stériques.* — Influence de la nature et de la position des substituants.

c) *Phénomènes électroniques.* — Influence de la nature des substituants, entraînant en particulier l'hyperconjugaison.

c) *Phénomènes cinétiques.* — Dû à la participation des phénomènes a) et b) surtout. Il est raisonnable de penser que le glycol mixte sera obtenu avec le meilleur rendement lorsque les vitesses de formation des glycols symétriques seront du même ordre de grandeur et relativement faibles.

#### Influence d'ordre stérique.

Afin d'étudier l'influence de la structure des molécules en présence sur le bilan de la réduction condensatrice, il était intéressant de considérer les composés carbonyles  $\alpha$ -éthyléniques portant en des endroits variés du système conjugué  $\begin{array}{c} \diagup \\ \beta \\ C = C \\ \diagdown \end{array} - C - C = O$ , le même substituant

dans tous les cas envisagés. Il s'est trouvé que les composés méthylés étaient les plus accessibles. Mais, avec des substituants méthyles, le phénomène d'hyperconjugaison doit, en plus, être pris en considération.

Pour essayer de séparer cet effet de l'effet stérique, nous avons adjoint à notre étude le cas de l'éthyl-2-hexène-2, *al.* produit commercial et dans lequel les groupes éthyle et *n*-propyle portés par la liaison  $\text{>C}=\text{C}<$  exercent un effet d'hyperconjugaison beaucoup plus faible, tout en étant plus encombrants.

Dans le tableau II, nous avons résumé les résultats obtenus en classant les aldéhydes et cétones par lignes et colonnes (tableau).

Il semblerait que le couple de référence soit méthyl-vinyl-cétone et acroléine, les deux réactants ne portant pas de substituants, mais il ne faut pas oublier que l'acroléine se condense presque quantitativement en divinyl-glycol, donnant peu d'alcool allylique alors que les acroléines substitués se réduisent en donnant outre le glycol symétrique correspondant des produits de réduction simple (14).

fois, il est un peu inférieur à celui obtenu avec l'aldéhyde tiglique, ce qui montrerait qu'un groupement éthyle en  $\beta$  favorise moins qu'un  $\text{CH}_3$  la formation du glycol.

Dans le cas du citral, le rendement est beaucoup plus faible. On isole en outre le glycol de duplication du citral.

*Influence de la présence d'un groupe méthyle sur le carbone  $\alpha$  de la cétone.*

La réduction des mêmes aldéhydes que précédemment, en mélange avec la méthyl isopropényl-cétone va nous permettre de dégager l'influence du groupe  $\text{CH}_3$  porté par le carbone  $\alpha$  de la cétone. Cette influence paraît favorable puisque dans deux cas sur trois les rende-

TABLEAU II

| Aldéhyde<br>cétone                                     | Acro-<br>léine | $\alpha$ -méthyl<br>acroléine<br>1 Me en $\alpha$ | $\alpha$ -éthyl<br>acroléine<br>1 éthyl en $\beta$ | Aldéhyde<br>crotonique<br>1 méthyl en $\beta$ | Aldéhyde<br>tiglique<br>1 méthyl en $\alpha$<br>1 méthyl en $\beta$ | $\alpha$ -méthyl<br>$\beta$ -éthyl<br>acroléine<br>1 méthyl en $\alpha$<br>1 éthyl en $\beta$ | Citral | $\alpha$ -éthyl<br>$\beta$ -propyl<br>acroléine<br>1 éthyl en $\alpha$<br>1 propyl en $\beta$ |
|--------------------------------------------------------|----------------|---------------------------------------------------|----------------------------------------------------|-----------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|--------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|
| Méthyl vinyl-cétone..                                  | 30 %           | 40 %                                              | 10 %                                               | 80 %                                          | 60 %                                                                | 45-60 %                                                                                       | 10 %   | 1-2 %                                                                                         |
| Méthyl isopropényl cé-<br>tone 1 méthyl en $\alpha$ .. | 0 %            | 50 %                                              | 15 %                                               | 80 %                                          | 90 %                                                                | 80-85 %                                                                                       |        | 1-2 %                                                                                         |
| Penténone 1 méthyl<br>en $\beta$ .....                 |                |                                                   |                                                    | 0 %                                           |                                                                     |                                                                                               |        |                                                                                               |
| Oxyde de mésityle 2<br>méthyl en $\beta$ .....         |                |                                                   |                                                    | 0 %                                           |                                                                     |                                                                                               | 0 %    |                                                                                               |
| Diméthyl penténone .                                   |                |                                                   |                                                    | 0 %                                           |                                                                     |                                                                                               |        |                                                                                               |

*Influence de la substitution méthylée des aldéhydes.*

L'utilisation de la méthyl-vinyl-cétone qui ne porte aucun substituant (ligne I du tableau II) permet de dégager l'influence de la substitution méthylée de l'aldéhyde sur le rendement en glycol mixte.

La présence d'un groupe méthyle sur le carbone  $\beta$  semble favoriser fortement la formation du glycol mixte puisque le rendement en est de 80% dans le cas de l'aldéhyde crotonique.

Par contre, l' $\alpha$ -méthyl-acroléine fournit le glycol mixte avec le rendement plus médiocre de 40%. La présence d'un groupe méthyle sur le carbone  $\alpha$  semble défavoriser la formation du glycol mixte.

L'aldéhyde tiglique présente à la fois un méthyle sur le carbone  $\alpha$  et sur le carbone  $\beta$ . Le rendement en glycol mixte est de 60%, valeur comprise entre les deux précédentes. Tout se passe donc, comme si les influences favorable et défavorable se conservaient dans l'aldéhyde tiglique jouissant d'une certaine additivité.

Dans le cas de l' $\alpha$ -méthyl  $\beta$ -éthyl acroléine, homologue de l'aldéhyde tiglique, on a encore un taux de formation en glycol mixte de l'ordre de 45 à 50 %, donc comprise entre les limites 40 et 80 %, précédemment indiquées pour l' $\alpha$ -méthyl-acroléine et l'aldéhyde crotonique. Toute-

ments sont améliorés :

$\alpha$ -méthyl-acroléine : 50 % contre 40 %

Aldéhyde tiglique : 90 % contre 60 %

$\alpha$ -méthyl  $\beta$ -éthyl-acroléine : 80 % contre 50 %

Avec l'aldéhyde crotonique, on obtient encore 80 % de glycol mixte.

Il est certain qu'on ne peut totalement dissocier l'influence des substitutions, d'autres facteurs notamment cinétiques. Nous avons déjà souligné l'intervention des facteurs cinétiques dans le cas de l'acroléine.

*Influence d'un groupe méthyle sur le carbone  $\beta$  de la cétone.*

Les réductions de la pentène 2-one 4 et de l'oxyde de mésityle qui ont respectivement un et deux  $\text{CH}_3$  sur le carbone  $\beta$ , avec l'aldéhyde crotonique, ne nous ont pas fourni le glycol mixte en quantité décelable. Pourtant la méthyl-vinyl-cétone, et la méthyl-isopropényl-cétone avec l'aldéhyde crotonique nous avaient donné des résultats constants et excellents.

La présence d'un méthyle sur le carbone  $\alpha$  de la cétone est donc extrêmement défavorable à la réduction mixte.

L'introduction d'un groupe  $\text{CH}_3$  supplémentaire sur le carbone  $\alpha$  de la cétone (diméthyl-2,3 pentène 2-one 4) conduit à un résultat tout aussi négatif.



## a) Influence de l'encombrement des radicaux.

Dans l'exposé des résultats (2<sup>e</sup> chapitre) nous avons analysé l'influence des substitutions méthylées portées par l'aldéhyde et par la cétone. En prenant comme cétone de référence la méthylvinylcétone on obtient 80 % de glycol mixte avec le crotonal et seulement 40 % avec l' $\alpha$ -méthyl-acroléine; l' $\alpha$ -méthyl  $\beta$ -éthyl acroléine conduit à 45-50% de glycol mixte. Il semble donc bien que cet effet défavorable soit d'origine stérique. Le groupe méthyle empêche l'approche du radical d'origine cétonique. Avec l' $\alpha$ -éthyl  $\beta$ -propyl acroléine, encore plus encombré les rendements sont seulement de 1 à 2 %.

Si on effectue la réduction avec la méthylisopropényl-cétone, à la place de la méthylvinylcétone, on constate cet empêchement du groupe méthyle en  $\alpha$  pour les aldéhydes; la condensation de la méthylisopropényl-cétone avec le crotonal donnant encore environ deux fois plus de glycol mixte qu'avec l' $\alpha$ -méthyl-acroléine.

Au sujet de l'influence stérique des substituants portés par la cétone, il est plus difficile de se prononcer.

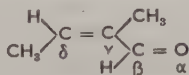
La méthyl-vinyl-cétone et la méthyl-isopropényl-cétone donnent avec les aldéhydes étudiés à peu près les mêmes rendements en glycols mixtes; l'encombrement en  $\alpha$  du groupe  $\text{COCH}_3$  ne semble donc pas être une gêne; il est certain que, une fois formé, le radical libre issu de la cétone est peu lié et doit être très réactif. Mais on ne peut expliquer par des considérations stériques le fait que les cétones méthylées en bout du système conjugué, c'est-à-dire en  $\beta$  du carbonyle, ne conduisent ni au glycol mixte, ni au glycol symétrique (pour la pentène-3-one-2 et la diméthyl-2,3 penténone-4).

## b) Influences électroniques.

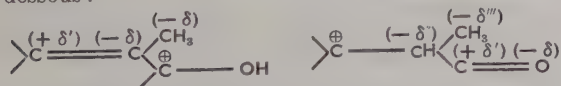
**Aldéhydes.** — Dans la première ligne du tableau II, page 13 on examine les condensations de la méthylvinyl-cétone avec divers aldéhydes. Nous avons essayé d'expliquer les différences entre l' $\alpha$  méthyl acroléine ( $\text{Rdt} = 40\%$ ) et l'aldéhyde crotonique ( $\text{Rdt} = 80\%$ ) par l'empêchement causé par le méthyle en  $\alpha$  du carbonyle dans le premier de ces aldéhydes.

Mais alors, avec l'aldéhyde tiglique, qui est encombré en  $\alpha$  de la même façon que l' $\alpha$ -méthyl-acroléine, on devrait avoir un rendement de 40 % et même moins puisqu'on introduit un second méthyle en position  $\beta$ . Or nous obtenons une augmentation très nette du taux de formation de glycol mixte qui atteint 60 %. On doit donc admettre qu'un autre phénomène se superpose à l'empêchement stérique; on peut envisager une explication tenant compte des influences électroniques.

Dans l'aldéhyde tiglique les groupes méthyles sur  $\text{C}_\gamma$  et  $\text{C}_\delta$

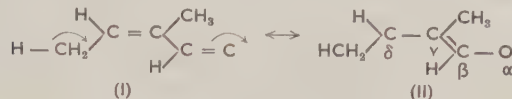


exercent chacun une influence différente. Le groupe méthyle sur  $\text{C}_\gamma$  est encombrant vis-à-vis du groupement fonctionnel; il peut en même temps exercer un effet inductif comme donneur d'électrons. Cette influence est sans doute assez faible et en tout cas très atténuée sur le carbone  $\beta$ , l'effet inductif étant rapidement amorti; l'effet mésomère défavorise ici le passage vers les formes ci-dessous :



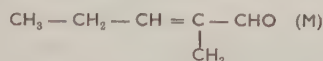
L'influence du méthyle portée par  $\text{C}_\delta$  est toute différente car, à l'extrémité du système conjugué, il peut exercer un effet mésomère aisément transmis le long du système.

Le groupe méthyle sur  $\text{C}_\delta$  cédant des électrons pourrait favoriser le passage vers la forme limite (II) qui devrait alors être plus importante que dans l'aldéhyde non méthylé.

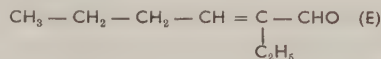


Le caractère polaire du groupement carbonyle serait donc un peu accentué par cette hyper-conjugaison et le carbone  $\beta$  deviendrait relativement plus positif. Pour la fixation d'un électron en provenance du métal, et donc pour la formation du glycol, c'est évidemment le caractère de ce carbone qui importe. Un carbone plus positif semble devoir capter plus facilement l'électron conduisant au radical libre cherché.

On peut maintenant envisager le cas de deux acroléines : l' $\alpha$ -méthyl  $\beta$ -éthyl acroléine



et l' $\alpha$ -éthyl  $\beta$ -propyl-acroléine

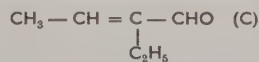


réduites avec la méthyl-vinyl-cétone.

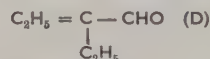
Dans (M), la seule différence vis-à-vis de l'aldéhyde tiglique est que  $\text{C}_\delta$  porte un groupe éthyle au lieu d'un groupe méthyle. Si l'effet d'hyperconjugaison a effectivement une influence sur la condensation mixte, on doit trouver alors moins de glycol qu'avec l'aldéhyde tiglique; dans ce cas, il y a seulement deux hydrogènes en position hyperconjuguée. L'expérience montre que l'on a en glycol mixte avec la méthyl-vinyl-cétone 45-50 % pour (M) 60 % pour l'aldéhyde tiglique et 80 % pour le crotonal.

Dans (E) le même squelette conjugué comporte sur  $\text{C}_\gamma$  un groupe éthyle très encombrant; l'effet d'hyperconjugaison moindre que celui du groupe méthyle de (M) est toujours défavorable et sur  $\text{C}_\delta$  le groupe  $n$ -propyle a un effet d'hyperconjugaison vraisemblablement identique à celui du groupe éthyle de (M). Le rendement en glycol mixte de (E) doit donc être encore inférieur à celui de (M) surtout à cause de l'empêchement stérique. L'expérience a toujours donné un rendement très faible.

Cette étude pourrait être complétée par les réductions mixtes de la méthyl-vinyl-cétone avec l' $\alpha$ -éthyl  $\beta$ -méthyl-acroléine (C)



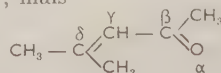
et avec l' $\alpha$ -éthyl  $\beta$ -éthyl-acroléine (D)



Malheureusement, ces produits ne sont pas accessibles actuellement en quantité suffisante.

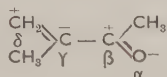
**Cas des cétones.** — Les seules cétones nous ayant conduit à un glycol mixte, en quantité notable, par réduction en mélange avec un aldéhyde sont, comme on l'a vu, la méthylvinyl-cétone et la méthylisopropényl-cétone, les autres cétones soumises à la réaction : pentène-3 one-2, oxyde de mésityle, et de diméthyl-3,4 pentène-3 one-2 sont encombrées au voisinage du carbonyle, de la même façon que la méthylvinyl-cétone ou la méthylisopropényl-cétone; mais le remplacement du groupe  $\text{CH}_2 = \text{C} -$  lié à l'acétyle, par  $\text{CH}_3 - \text{C} = \text{C} -$  est donc suffisant pour inhiber pratiquement la condensation mixte dans ces réductions.

Dans ce cas, on a déjà vu que les produits isolables sont le glycol de l'aldéhyde et les produits de réductions de la cétone. Seul le glycol de l'oxyde de mésityle a pu être isolé, mais en très faible quantité; pour cette dernière cétone qui est réputée être *s-cis* (17) le carbone est sans doute plus dégagé; mais



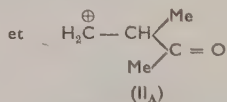
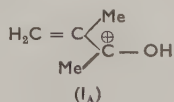
les autres cétones sont vraisemblablement *s-trans*, et les carbones  $\beta$  et  $\delta$  seraient aussi aptes l'un que l'autre à capter un électron. Or la présence d'un  $\text{CH}_3$  sur  $\text{C}_\delta$  renforce la polarité (+) de ce carbone, à plus forte raison quand il y en a deux.

Il peut arriver que les radicaux libres des types (A) et (B) ainsi formés de façon compétitive (B pouvant être prépondérant) réagissent alors selon  $(A + B)$  conduisant au cétole ouvert, ou au composé hydroxyfurannique de cyclisation de ce cétole  $(B + B)$  donnant la dicétone ou le cétole qui en dérive. Nous avons admis que les radicaux issus d'une cétone étaient peu liés au métal; dans ce cas, ils réagiraient ainsi plus vite entre eux qu'avec les radicaux fortement fixés issus de l'aldéhyde et formés dans le même temps; de plus la cétone, donne aussi formation des produits de réduction simple des radicaux A et B. Dans le cas de la méthyl-isopropénylecétone le groupe méthyle sur  $\text{C}_\gamma$  exerce un effet en sens inverse de la conjugaison des groupes  $\text{C} = \text{C}$  et  $\text{C} = \text{O}$  et réduit donc la



participation des liaisons  $\text{C} = \text{C}$  et  $\text{C} = \text{O}$  au système conjugué (comme on l'a vu page 14), par là même il réduit la facilité de formation des radicaux de types A et B.

Il faut cependant remarquer que la méthylisopropénylecétone (11) réduite seule donne avec le zinc de l'ordre de 60% de dérivés provenant du radical B. 40 % de dérivés issus du radical A et 100 % de composés issus de B avec le sodium; c'est une question d'accès des électrons aux pôles positif des formes ioniques ( $\text{I}_A$ ) et ( $\text{II}_A$ ).



qui conditionne ce résultat; le sodium très donneur d'électrons enverra ceux-ci sur le pôle très dégagé de la forme ( $\text{II}_A$ ); le zinc cédant beaucoup plus difficilement son électron permettra un groupement des ions ( $\text{I}_A$ ) et ( $\text{II}_A$ ) à sa surface et ( $\text{I}_A$ ) avec son groupe hydroxyle pourra ainsi être réduit.

Dans nos réductions mixtes, l'ion ( $\text{I}_A$ ) correspondant à l'aldéhyde sera fortement adsorbé; il formera un film superficiel et pourra ainsi mieux orienter les ions ( $\text{I}_A$ ) analogues des cétones dans la même direction. On augmente ainsi le pourcentage de glycol pour cette cétone par rapport à celui obtenu avec la méthyl-vinyl-cétone comme le montre le tableau II; l'acroléine se réduisant trop rapidement fait exception.

Dans le cas de la condensation de la méthyl-isopropénylecétone et de l'aldéhyde tiglique le rendement en glycol mixte est de 90%; ce rendement très élevé peut à l'aide des considérations précédemment développées trouver une explication.

a) En ce qui concerne l'aldéhyde tiglique (7) fortement fixé à la surface du métal, la formation d'un radical (A) peut être difficilement suivie d'une soudure radicalaire conduisant au glycol bisecondaire en raison de l'empêchement stérique, bien que l'influence du méthyle en bout du système conjugué favorise la formation du radical libre.

Les radicaux formés doivent être réactifs, mais ne peuvent réagir facilement sur eux-mêmes.

b) La méthylisopropénylecétone peut conduire à un ion du type ( $\text{I}_A$ ) et cet ion par sa substitution analogue par un méthyle en  $\alpha$  a une structure voisine de celle de l'ion ( $\text{I}_A$ ) donné par l'aldéhyde tiglique: le groupement des deux ions sera favorisé à la surface du métal. Comme la cétone ne semble pas donner le glycol bitertiaire par réduction, sans doute, par empêchement stérique, il ne reste pratiquement aux radicaux en présence que la possibilité de condensation mixte.

#### Stérosélectivité de la condensation mixte.

Nous n'avons pas fait d'étude systématique de la stéréosélectivité des condensations conduisant aux glycols mixtes. Ceux-ci peuvent de façon générale être un mélange de deux diastéréoisomères érythro et thréo par suite de la présence de deux carbones asymétriques.

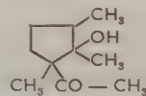
Dans l'étude des  $\alpha$ -glycols symétriques bisecondaires J. WIEMANN (5) a pu séparer les diastéréoisomères *méso* et *d, l*, dans le cas du divinylglycol et du dipropénylglycol par régénération à partir des phényluréthanes.

Cette séparation lui a permis de constater qu'il se forme 50 % de chaque isomère. On a pu également isoler les deux isomères du  $\alpha, \beta$ -diméthyldivinylglycol provenant de la réduction par le zinc et l'acide acétique de l'aldéhyde tiglique (7).

Nous avons pu séparer deux isomères dans le cas de la réduction de la méthylisopropénylecétone et de l' $\alpha$ -méthylacroléine (cristaux 60 %; liquide 40 %).

Toutefois dans le cas de la réduction de la méthylisopropénylecétone avec l' $\alpha$ -méthyl  $\beta$ -éthyl-acroléine le glycol formé: triméthyl-2,3,5 octadiène-1,5 diol-3,4 fond après une cristallisation à 46-47° et cristallise en totalité.

Le triméthyl-2,3,5 heptadiène-1,5 diol-3,4 obtenu à partir de la réduction de la méthylisopropénylecétone avec l'aldéhyde tiglique ( $F = 29-30^\circ$ ) a cristallisé rapidement mais partiellement. Le spectre infrarouge de la fraction liquide montrait une bande  $\text{C} = \text{O}$  à 1 703  $\text{cm}^{-1}$  et nous avons pensé qu'elle était souillée par du cétole



provenant de la réduction de la méthylisopropénylecétone seule (11). Les deux produits étaient inséparables par distillation les points d'ébullition sont les mêmes ( $E_{b15} = 123-125^\circ$ ); l'analyse ne pouvait nous fournir de renseignements, les deux corps ayant même formule brute  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$ . Nous avons donc traité cette partie liquide par le réactif T (18) et constaté que la fraction non cétonique cristallisait en totalité ( $F = 29-30^\circ$ ). Le pourcentage de cétole est environ de 1-2 %, ceci est donc en faveur de l'existence d'un seul isomère.

Ce phénomène de réduction stéréosélective a déjà été constaté dans la réduction de l'acétophénone par différents métaux (aluminium, sodium, magnésium) qui n'a fourni qu'un seul isomère de l' $\alpha$ -glycol correspondant  $F = 121$  ou  $122^\circ$  suivant les auteurs (19, 20, 21).

A priori, on peut remarquer que:

La réduction de la méthylisopropénylecétone n'a jamais donné le glycol symétrique, le radical (A) issu de cette cétone doit être trop encombré pour pouvoir se doubler aisément.

La réduction aussi bien de l'aldéhyde tiglique que de l' $\alpha$ -méthyl  $\beta$ -éthyl acroléine seules donne le glycol bisecondaire (avec un rendement de l'ordre de 20 % au maximum) mais accompagné de produits de réduction simple.

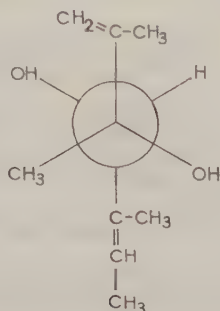
La réduction de l'acétophénone par le magnésium (21)

a fourni l' $\alpha$ -glycol avec un rendement de 11 %, le rendement en alcool correspondant étant de 45 %.

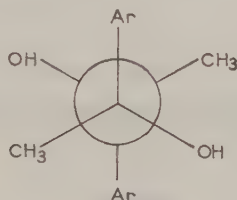
Nous avons donc affaire à la condensation de radicaux encombrants, de vie sans doute assez longue. On peut penser que cette vie longue est directement liée à leur encombrement, et lorsque ces radicaux s'approchent, ils doivent avoir, lors du couplage, le temps de s'orienter pour donner une réaction stéréospécifique.

De plus l'encombrement du groupe isopropényle paraît voisin de celui du groupe phényle, d'après les schémas ci-dessous :

L'isomère  $\alpha$  provenant de la réduction duplicative de l'acétophénone est celui qui fond le plus haut ( $F = 122^\circ$ ), l'autre isomère- $\beta$  fond à  $117^\circ$ ; on peut donc admettre que l'isomère- $\alpha$  est le *méso*



Dans nos réductions donnant sélectivement un seul des diastéréoisomères nous supposons par analogie obtenir le dérivé le plus stable c'est-à-dire la forme *Erythro*, par exemple :



#### Etude de quelques propriétés physiques.

Les glycols étudiés sont ou liquides ou cristallisés. Les liquides sont incolores, sirupeux, ont une consistance rappelant celle du glycol ordinaire. Ils sont tous hygroscopiques et doivent être conservés en ampoules scellées.

Les propriétés physiques sont normales. Le point d'ébullition du glycol mixte a toujours été intermédiaire entre celui du glycol bitertiaire et du glycol bisecondaire (celui-ci bouillant le plus haut). Nous avons pu donner avec précision leur point d'ébullition car nous n'avons jamais constaté le phénomène d'azéotropie.

La mesure des indices de réfraction et des densités, nous a permis de calculer la réfraction moléculaire, qui dans tous les cas est en accord avec la valeur théorique (système d'Eisenlohr).

**Infrarouge.** — L'appareil utilisé est un Perkin-Elmer à prisme de chlorure de sodium. L'étude des spectres de ces glycols a confirmé leur structure.

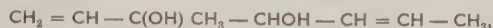
Nous avons identifié la vibration de valence ( $\nu$ ) du groupe OH associé —  $3\,300\text{ cm}^{-1}$  (association intermoléculaire) et celle du groupe OH associé à  $3\,500\text{ cm}^{-1}$  — association intramoléculaire dans le cas des glycols cristallisés, en opérant dans le chloroforme à la concentration de 10%.

Nous pensons mettre à profit la stéréospécificité observée dans certains cas et la séparation possible des isomères, pour étudier l'association des groupes OH par liaison

hydrogène suivant la stéréochimie de ces isomères. Une étude analogue a été faite sur les cyclohexanediols notamment (22), (23).

Nous nous proposons de faire cette étude avec un spectrographe plus dispersif — à prisme de fluorure de calcium, par exemple. Ce meilleur pouvoir dispersif devrait nous permettre de différencier les vibrations de valence des groupes  $\text{OH}^{\text{aire}}$  et  $\text{OH}^{\text{aire}}$ .

Dans le cas du méthyl-3 heptadiène-1,5 diol-3,4



et du diméthyl-3,5 heptadiène-1,5 diol-3,4, nous pensons avoir déterminé les vibrations de déformation ( $\delta$ ) des groupes  $\text{OH}^{\text{aire}}$  et  $\text{OH}^{\text{aire}}$ . En particulier, nous avons fait une étude comparative des spectres du diméthyl-3,5 heptadiène-1,5 diol-3,4 du diméthyl-3,5 heptène-2, diol-4,5, et du diméthyl-3,5 heptane diol-3,4, ces deux derniers provenant l'un de l'hydrogénation à pression atmosphérique du groupe  $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{R}$  l'autre de l'hydrogénation totale sous pression.

Nous avons observé dans les spectres de ces trois glycols, la persistance des bandes de déformation à  $1\,147\text{ cm}^{-1}$  que nous attribuons au groupe  $\text{OH}^{\text{aire}}$  et du  $1\,105\text{ cm}^{-1}$  au groupe  $\text{OH}^{\text{aire}}$ .

L'étude de la vibration de valence ( $\nu$ ) de  $\text{C} = \text{C}$  nous a permis de vérifier la conformation, en particulier de l'aldéhyde crotonique qui est *S-trans* (17).

Nous avons en général observé les vibrations de valence ( $\nu$ ) et CH vers  $3\,095\text{ cm}^{-1}$  pour les groupes vinyle substitué et isopropényle. Nous avons également observé les bandes de déformation ( $\delta$ ) de CH vers  $985\text{ cm}^{-1}$  pour le groupe vinyle et vers  $895\text{ cm}^{-1}$  pour le groupe isopropényle.

La vibration de déformation de  $\text{CH}_2$  à  $915\text{ cm}^{-1}$  ainsi que son harmonique à  $1\,850\text{ cm}^{-1}$ ,  $1\,800\text{ cm}^{-1}$  sont toujours visibles quand on a un groupe vinyle. Cet harmonique n'a pas été remarqué si on remplace le vinyle par un isopropényle.

#### Etude de quelques propriétés chimiques.

Les glycols obtenus dans les condensations précédentes peuvent donner deux réactions classiques caractéristiques :

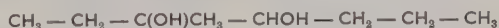
1) *Coupage par le tétracétate de plomb.* — on sait que cette coupure s'effectue selon CRIEGÉE (24) entre les deux carbones porteurs des oxydyles conduisant aux dérivés carbonylés.

2) *Transposition pinacolique.* — En outre, nos glycols étant diéthyléniques devaient conduire dans les conditions précisées par URION (13) à un composé cyclopenténique carbonylé. Nous avons pu le vérifier dans le cas du méthyl-3 heptadiène-1,5 diol-3,4 seul envisagé.

WIEMANN a précisé le mécanisme de cette transposition (25).

1) *Coupage au tétracétate de plomb.* — L'identification des composés carbonylés obtenus par la coupure des glycols au tétracétate de plomb a apporté une preuve de structure de ces glycols. La valeur de cette preuve n'est pas diminuée si l'on s'adresse aux glycols saturés correspondants, on évite ainsi le risque d'une hydroxylation des doubles liaisons.

L'expérience a été réalisée dans le cas du méthyl-3 heptane diol-3,4



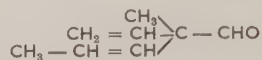
issu de l'hydrogénation du méthyl-3 heptadiène-1,5 diol-3,4.

La coupure oxydante a fourni en quantité équimoléculaire du butanal et de la méthyl-éthyl-cétone, identifiés

par leurs semi-carbazones séparées par cristallisation. Ces semi-carbazones n'ont pas donné de dépression en mélange avec des échantillons authentiques.

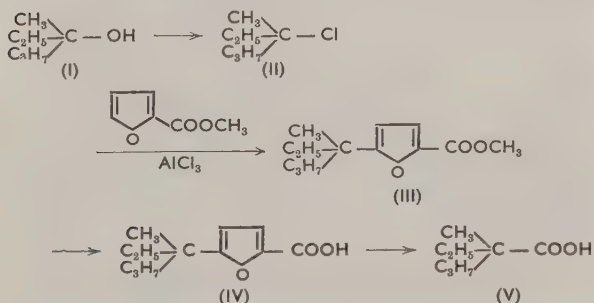
2) *Transposition pinacolique.* — L'étude complète de la transposition pinacolique des glycols obtenus n'entraîne pas dans le cadre de ce travail. Nous l'avons appliquée à un exemple et ainsi reconnu que le méthyl-3, heptadiène-1,5 diol-3,4 donne le produit normal de transposition.

En présence d'acide phosphorique nous avons isolé le méthyl-2, vinyl-2 pentène-3 al. entraînable à la vapeur.



Il se forme en outre un produit non identifié de point d'ébullition intermédiaire entre celui de l'aldéhyde et du glycol, en quantité assez faible (10-15 %). Le rendement en aldéhyde de transposition est voisin de 30 %. Le milieu acide favorisant la polymérisation. On obtient 20 % de polymère. Cet aldéhyde a été hydrogéné en méthyl-éthyl-propyl acétaldéhyde et assez aisément oxydé en l'acide correspondant (26) par le nitrate d'argent en milieu basique.

Ce même acide a été obtenu par synthèse directe selon la méthode utilisée par REICHSTEIN (27) dans la synthèse de l'acide pivalique



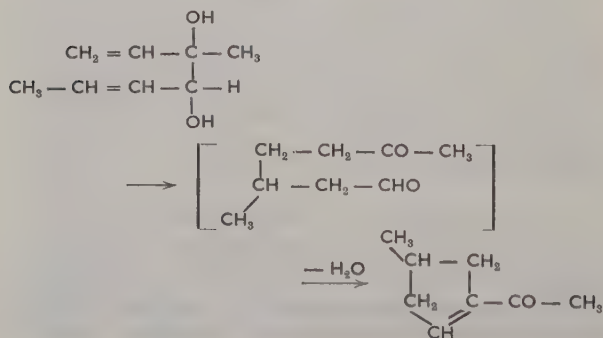
Nous avons identifié les esters parabromophénacyles des deux acides et constaté que le point de fusion de leur mélange ne donnait pas de dépression.

Les essais d'oxydation directe de l'aldéhyde éthylénique ne nous ont donné que des résines.

#### Transposition par catalyse sur ZnO.

URION (13) a transposé le divinyl glycol en cyclopentényl-méthanal par passage sur alumine à 250-330°. Le mécanisme proposé par WIEMANN (25) pour la transposition du diméthyldivinylglycol cadre bien avec ce que nous avons observé.

En effet, par passage sur un mélange d'oxyde de zinc et de pierre ponce à 300°, du méthyl-3 heptadiène-1,5 diol-3,4 nous avons obtenu :



Cette cétone, la méthyl-3, acétal-1, cyclopentène-1 a été identifiée par sa semi-carbazone déjà décrite (28). En outre, son hydrogénation sur Ni Raney conduit à la méthyl-3 acétal-1 cyclopentane (29) identifiée également par sa semi-carbazone.

L'oxydation à l'hypobromite à température ambiante conduit à l'acide méthyl-3 cyclopentane carboxylique caractérisé lui-même à l'état d'ester par abromophénacyle (30). Ces identifications outre qu'elles établissent la structure du produit obtenu constituent une confirmation du mécanisme proposé par WIEMANN ainsi applicable aux glycols mixtes.

#### PARTIE EXPERIMENTALE

Toutes les réductions ont été effectuées dans des conditions identiques selon le mode opératoire décrit par WIEMANN et GLACET pour la réduction d'un mélange d'un aldéhyde  $\alpha$ -éthylé-dinique et d'une  $\alpha$ -cétone (31).

Une molécule/gramme d'aldéhyde, une molécule/gramme de cétone, 200 cm<sup>3</sup> d'éther et 400 cm<sup>3</sup> d'eau distillée sont placés dans un récipient cylindrique muni d'un agitateur efficace, d'une ampoule à Brome et refroidi extérieurement à -10 °C par un mélange glace-sel.

On introduit en quatre ou cinq fractions trois fois la quantité théorique (3 cet-g) de zinc en poudre très fine que l'agitation maintient en suspension.

Par l'ampoule, l'acide acétique (en tout 1,5 molécule/gramme) est ajouté goutte à goutte. Il n'est pas nécessaire de contrôler très soigneusement le pH qui varie peu, le milieu contenant le tampon acide acétique-acétate de zinc. Mais un contrôle strict de la température est nécessaire, une élévation de celle-ci amenant une modification sensible du bilan de la réaction, si bien que la vitesse d'addition d'acide est réglée pour maintenir le mélange à température constante (-10°).

La réaction terminée, on filtre rapidement le zinc non attaqué, qui est lavé plusieurs fois à l'éther. La couche aqueuse du filtrat est extraite sept ou huit fois par des portions de 50 cm<sup>3</sup> d'éther et les divers extraits étherés sont réunis. On leur ajoute alors 100 cm<sup>3</sup> d'eau distillée et on neutralise par du carbonate de soude en poudre jusqu'à pH = 8.

Cette couche aqueuse est de nouveau extraite à l'éther sept à huit fois. Les deux couches étherées sont enfin réunies et séchées sur sulfate de sodium anhydre.

#### Distillation.

Pour séparer les produits de réduction simple des produits de duplication, on effectue une première distillation avec une petite colonne Crismer d'une dizaine de spires.

Mais la séparation des glycols entre eux exige l'utilisation d'une colonne très efficace; la colonne à bande tournante de 1 m de longueur nous a donné toute satisfaction.

Les spectres infrarouge ont été pris avec un spectrographe Perkin-Elmer modèle 21. Les bandes citées sont celles correspondant à la liaison OH, à l'harmonique de la bande de déformation du groupe vinyle, vers 1 800-1 850 cm<sup>-1</sup>, à la vibration de valence éthylénique vers 1 640-1 680 cm<sup>-1</sup>, aux bandes de déformation des liaisons CH situées vers 910 cm<sup>-1</sup> du groupe -CH = CH<sub>2</sub>, aux bandes de déformation de la liaison CH des

groupes -CH = CH - (cis et trans); CH<sub>2</sub> = C< et CH = C< ...

#### Nomenclature.

Nous avons utilisé les symboles usuels qui sont :

- ( $\gamma$ ) correspondant à la vibration de valence;
- ( $\delta$ ) correspondant à la vibration de déformation plane.

#### Méthyl-vinyl-cétone, et acroléine.

C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> soit CH<sub>2</sub> = CH - C(OH)CH<sub>3</sub> - CHOH - CH = CH<sub>2</sub>

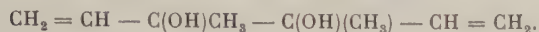
#### Méthyl-3 hexadiène-1,5 diol-3,4.

Après réaction dans les conditions précisées plus haut, une première distillation sur colonne Crismer munie d'un rétrograda-

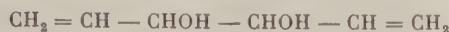
teur permet d'isoler après 5 g de produits légers, 100 g d'un mélange passant entre 85 et 100° sous 15 mm. Résidu 3 g.

La fraction Eb<sub>15</sub> = 85-100° est reprise à la colonne à la bande tournante. On sépare ainsi les trois glycols possibles.

— Le diméthyldivinylglycol : Eb<sub>15</sub> = 88°-10 g.



— Le divinylglycol : Eb<sub>15</sub> = 101°-50 g



et une fraction intermédiaire Eb<sub>15</sub> = 92-95° contenant le glycol mixte attendu. Après deux distillations à la colonne à bande tournante on isole 20 g d'un produit pur qui est un mélange des deux isomères thréo et érythro dans ce cas inséparables.

$$n_D^{16} = 1,4752; \quad d_4^{16} = 0,9912$$

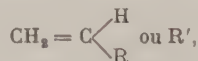
Eb<sub>15</sub> = 95-96°.

RM expérimentale 36, 35 pour 36,64 calc.

Analyse C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>: Calc. %: C 65,59 H 9,44  
Tr. : 65,52 9,44.

*Spectre infrarouge.*

3 330 cm<sup>-1</sup> ν(OH associé); 3 110 cm<sup>-1</sup> ν(C — H) de



1 860 cm<sup>-1</sup> harmonique de δ(CH) de CH<sub>2</sub> = C  $\begin{array}{l} \text{H} \\ \text{R} \end{array}$ ;

1 648 cm<sup>-1</sup> ν (C = C)

de CH<sub>2</sub> = C  $\begin{array}{l} \text{H} \\ \text{R} \end{array}$ ; 992 cm<sup>-1</sup> δ (CH) de CH<sub>2</sub> = C  $\begin{array}{l} \text{H} \\ \text{R} \end{array}$ ; 925 cm<sup>-1</sup> δ (CH)

de CH<sub>2</sub> = C  $\begin{array}{l} \text{H} \\ \text{R} \end{array}$ .

C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> soit CH<sub>3</sub> — CH<sub>2</sub> — C(OH)CH<sub>3</sub> — CHOH — CH<sub>2</sub> — CH<sub>3</sub>.

*Méthyl-3 hexane diol-3,4.*

10 g du glycol biéthylénique précédent dissous dans 100 cm<sup>3</sup> d'alcool à 95° sont hydrogénés sur Ni Raney à la pression atmosphérique et à la température ambiante; on fixe la quantité d'hydrogène correspondant à la saturation de deux doubles liaisons.

Le glycol obtenu a les constantes: Eb<sub>15</sub> = 98°.

Analyse C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>: Calc. %: C 63,59 H 12,20  
Tr. : 62,92 12,18.

$$n_D^{16} = 1,4482; \quad d_4^{16} = 0,956.$$

RM calculé: 37,38; RM théorique: 37,62.

#### Méthyl-vinyl-cétone et α-méthyl-acroléine,

C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> soit CH<sub>2</sub> = CH — C(OH)CH<sub>3</sub> — CHOH — C(CH<sub>3</sub>) = CH<sub>2</sub>.

La réduction d'un mélange contenant une molécule gramme de chaque composé fournit environ 110 g de produits après départ de l'éther.

A la première distillation on isole 30 g de produits légers constitués par un mélange de méthyléthylcétone et d'alcool α-méthylacrylique, et 80 g d'un mélange des trois glycols:

Eb<sub>15</sub> = 88-90° 20 g



Eb<sub>15</sub> = 110-112° 30 g.



Eb<sub>15</sub> = 99-100° 30g. Correspondant au glycol mixte. Dans ce cas, la séparation a été très délicate, étant donné la proximité des points d'ébullition de ces glycols. Nous avons donc dû procéder à trois tours de distillation à la colonne à bande tournante de quarante plateaux environ.

Le glycol mixte a les constantes: Eb<sub>15</sub> = 99-100°.

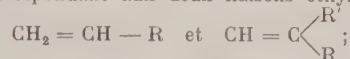
$$n_D^{17,5} = 1,4822; \quad d_4^{18} = 0,9954.$$

R.M. trouvée 41,01 pour 41,26 calculée.

Analyse C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>: Calc. %: C 67,57 H 9,93  
Tr. : 67,73 10,09.

*Spectre infrarouge:*

3 330 cm<sup>-1</sup> ν(OH associé); 1 840 cm<sup>-1</sup>, 1 800 cm<sup>-1</sup> harmonique δ de CH correspondant aux deux liaisons éthyléniques:



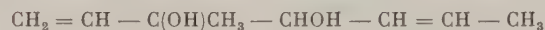
1 650 cm<sup>-1</sup> γ (C = C) de CH<sub>2</sub> = C  $\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{R} \end{array}$ ; 1 640 cm<sup>-1</sup> épaulement

ν(C = C) de CH<sub>2</sub> = CH — R; 915 cm<sup>-1</sup> δ(CH) de CH<sub>2</sub> = C  $\begin{array}{l} \text{H} \\ \text{R} \end{array}$ ;

892 cm<sup>-1</sup> δ (CH) de CH<sub>2</sub> = C  $\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{R} \end{array}$ .

C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> soit

#### Méthyl-vinyl-cétone et aldéhyde crotonique,



La séparation des glycols formés est dans ce cas assez aisée, les points d'ébullition étant nettement différents.

Diméthyl-3,4 hexène diol-3,4: Eb<sub>15</sub> = 88°.

Dipropényl-glycol: Eb<sub>15</sub> = 121°.

Nous avons isolé entre ces deux glycols 80 g de glycol mixte ayant les constantes:

Eb<sub>15</sub> = 105-106°

$$n_D^{18} = 1,4780; \quad d_4^{18} = 0,984.$$

Réfraction moléculaire expérimentale 40,90 pour 41,26 théorique.

Réfraction moléculaire expérimentale 40,93 pour 41,22 calculée.

Analyse C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>: Calc. %: C 67,47 H 10,16  
Tr. : 67,57 9,93.

Dosage des hydrogènes mobiles suivant ZEREWITINOFF: 121 mg de glycol à 19° dégagent 37,9 cm<sup>3</sup> de CH<sub>4</sub> pour 38,17 cm<sup>3</sup> calculé, dosé: 2 OH.

*Spectre infrarouge.*

Il a été donné dans la partie théorique, nous allons pour mémoire redonner les principales fréquences:

3 390 cm<sup>-1</sup> ν(OH associé); 3 077 cm<sup>-1</sup> ν(CH) de CH<sub>2</sub> = CH —; 1 855 cm<sup>-1</sup> harmonique de δ(CH) de CH<sub>2</sub> = CH —; 1 678 cm<sup>-1</sup>

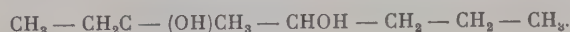
ν(C = C) de  $\text{H} \begin{array}{l} \text{C} = \text{C} \begin{array}{l} \text{R} \\ \text{H} \end{array} \end{array}$  (trans); 1 639 cm<sup>-1</sup> ν(C = C) de

CH<sub>2</sub> = CH — R; 970 cm<sup>-1</sup> δ(CH) de  $\text{R}' \begin{array}{l} \text{C} = \text{C} \begin{array}{l} \text{R} \\ \text{H} \end{array} \end{array}$ ; 924 cm<sup>-1</sup>

δ(CH) de (CH<sub>2</sub> = CH)

*méthyl-3 heptane diol-3,4*

C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> soit



10 g de glycol dissous dans 10 cm<sup>3</sup> d'alcool à 95° sont hydrogénés sur Ni Raney. Volume d'H fixé : 3 200 cm<sup>3</sup> pour 3 150 cm<sup>3</sup> exigés pour l'hydrogénation des 2 doubles liaisons.

Après distillation, on obtient 8 g du glycol saturé dont les constantes :

$$E_{b_{13}} = 101; \quad n_D^{20} = 1,4543; \quad d_4^{20} = 0,940$$

sont en accord avec celles données par Vénus DANILOWA (32). Réfraction moléculaire 41,90 pour 42,20 théorique.

$$\text{Analyse } C_8H_{18}O_2 : \text{Calc. } \% : \begin{array}{cc} C & 65,71 \\ H & 12,41 \end{array} \quad \begin{array}{cc} \text{Tr.} & : \\ & 65,44 \quad 12,89. \end{array}$$

#### Coupure oxydante.

Le tétracétate de Plomb est préparé selon Organic synthèses (33), nous avons opéré sur 10 g de glycol en utilisant 30 g de tétracétate de Plomb; celui-ci est placé dans un ballon à trois tubulures de 500 cm<sup>3</sup> et dissous dans 200 cm<sup>3</sup> d'acide acétique cristallisable. Un léger chauffage est nécessaire au début pour dissoudre le tétracétate de plomb.

Le glycol dissous dans 40 cm<sup>3</sup> d'acide acétique est additionné en 1 h à la solution de tétracétate.

L'ensemble est encore agité pendant 5 h à la température ambiante; la fin de la réaction est marquée par la disparition du tétracétate (essais d'hydrolyse sur des prélèvements à des intervalles réguliers). Le plomb est éliminé par addition d'acide sulfurique au 1/4. Le précipité est filtré lavé à l'éther, le filtrat est lui-même extrait à l'éther. Les solutions étherées réunies sont séchées sur sulfate de sodium anhydre.

On sépare après deux distillations environ 1,5 g d'aldéhyde butyrique  $E_{b_{760}} = 73-74^\circ$  et 2 g de méthyléthylcétone  $E_{b_{760}} = 81-82^\circ$ .

Chaque fraction est identifiée par sa semi-carbazone :

semi-carbazone de l'aldéhyde butyrique  $F = 104-106^\circ$ ;  
semi-carbazone de la méthyléthylcétone  $F = 143-145^\circ$ ;  
un échantillon de chaque fondu avec un échantillon de produit pur ne donne pas de dépression.

#### Méthyl-vinyl-cétone et aldéhyde tiglique,

$C_9H_{16}O_2$  soit



ou le diméthyl-3,5 heptadiène-1,5 diol-3,4.

La réduction d'un mélange de 83 g d'aldéhyde tiglique et de 70 g de méthyl-vinyl-cétone fournit 120 g de produit brut.

A la première cristallisation on en isole 40 g d'un mélange de méthyl éthylcétone et d'alcool diméthyl allylique. Une deuxième distillation nous a permis d'isoler 25 g d'alcool diméthylallylique dont les constantes  $E_{b_{760}} = 132-134^\circ$

$$n_D^{17} = 1,4425; \quad d_4^{18} = 0,8673$$

RM expérimental 26,28; RM théorique 26,35. concordent avec celles données par TACAÏL (7).

On distille rapidement une fraction de 80 g environ de liquide sirupeux et constitué par un mélange des trois glycols. 3-4 g de diméthyldivinylglycol ( $E_{b_{15}} = 87-89^\circ$ ) 6 g de diméthyl-3,6 octadiène-2,7 diol-4,5.  $E_{b_{15}} = 132-134^\circ$  et 70 g de glycol mixte :  $E_{b_{15}} = 112-113^\circ$ .

La séparation dans ce cas est aisée, et une seule distillation nous permet d'obtenir le glycol mixte pur.

$$n_D^{17} = 1,4820; \quad d_4^{17} = 0,986$$

qui donnent une réfraction moléculaire de 45,29 pour 45,81 exigée par la théorie.

$$\text{Analyse } C_9H_{16}O_2 : \text{Calc. } \% : \begin{array}{cc} C & 69,40 \\ H & 10,32 \end{array} \quad \begin{array}{cc} \text{Tr.} & : \\ & 68,70 \quad 10,42. \end{array}$$

#### Spectre Infrarouge :

$$3\,289\text{ cm}^{-1} \nu(\text{OH associé}); \quad 3\,049\text{ cm}^{-1} \nu(\text{CH}) \text{ de } CH_2 = C \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{R} \end{array};$$

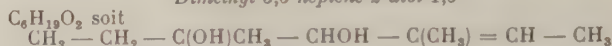
$$1\,838\text{ cm}^{-1} \text{ harmonique } \delta(\text{CH}) \text{ de } CH_2 = C \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{R} \end{array}; \quad 1\,656\text{ cm}^{-1}$$

$$\nu(C=C) \text{ de } \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{CH}_3 \end{array} C = C \begin{array}{l} \text{R} \\ \text{CH}_3 \end{array}; \quad 1\,634\text{ cm}^{-1} \nu(C=C)$$

$$\text{de } CH_2 = C \begin{array}{l} \text{R} \\ \text{H} \end{array};$$

$$919\text{ cm}^{-1} \delta(\text{CH}) \quad CH_2 = C \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{R} \end{array}; \quad 835\text{ cm}^{-1} \delta(\text{CH}) \quad \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{CH}_3 \end{array} C = C \begin{array}{l} \text{R} \\ \text{CH}_3 \end{array}$$

#### Diméthyl-3,5 heptène-2 diol-4,5



L'hydrogénation à la pression atmosphérique et à la température ambiante ne nous permet d'hydrogéner qu'une seule double liaison, naturellement la liaison vinylique car on sait qu'une liaison double du type propénique surtout trisubstituée résiste à l'hydrogénation dans ces conditions (34, 35).

10 g de glycol dans 100 cm<sup>3</sup> d'alcool à 95° sont hydrogénés sur Ni de Raney à la température de 17°. On fixe 1 680 cm<sup>3</sup> d'hydrogène (théorie 1 530 cm<sup>3</sup>) correspondant à la saturation d'une double liaison.

Après distillation, nous avons pu séparer 4 g de glycol cristallisé monoéthylénique fondant à 30-31°. La fraction liquide environ 3-4 g a les constantes :

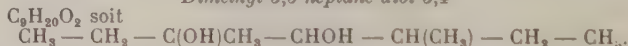
$$n_D^{18} = 1,4674; \quad d_4^{18} = 0,9621.$$

Réfraction moléculaire expérimentale 45,87 pour 46,35 calculée.

$$\text{Analyse } C_9H_{18}O_2 : \text{Calc. } \% : \begin{array}{cc} C & 68,31 \\ H & 11,47 \end{array} \quad \begin{array}{cc} \text{Tr.} & : \\ & 68,06 \quad 11,74. \end{array}$$

*Spectre Infrarouge.* — Montre en particulier les fréquences caractéristiques de la liaison propénique : 1 656 cm<sup>-1</sup>; 835 cm<sup>-1</sup>.

#### Diméthyl-3,5 heptane diol-3,4



Le glycol monoéthylénique précédent est lui-même hydrogéné à 25° sous 40 atmosphères en présence de Ni de Raney.

On obtient un liquide assez visqueux, ayant les constantes :

$$E_{b_{15}} = 105^\circ; \quad n_D^{18} = 1,4566; \quad d_4^{18} = 0,950$$

ce qui donne une réfraction moléculaire de 46,86 pour 46,82 théorique.

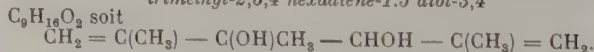
$$\text{Analyse } C_9H_{20}O_2 : \text{Calc. } \% : \begin{array}{cc} C & 67,45 \\ H & 12,58 \end{array} \quad \begin{array}{cc} \text{Tr.} & : \\ & 67,22 \quad 12,28. \end{array}$$

#### Spectre Infrarouge.

3 330 cm<sup>-1</sup> (OH), les fréquences caractéristiques des liaisons éthyléniques ont disparu, et nous remarquons dans les spectres des trois glycols, biéthylénique, monoéthylénique et saturé, deux fréquences, l'une à 1 147 cm<sup>-1</sup>, l'autre à 1 105 cm<sup>-1</sup> nous pensons pouvoir les attribuer aux fréquences de déformation des deux fonctions alcool tertiaire et secondaire.

#### Méthyl isopropényl cétone et α-méthyl-acroléine,

##### triméthyl-2,3,4 hexadiène-1,5 diol-3,4



La réduction d'un mélange d'une molécule/gramme de méthyl-isopropénylcétone et d'une molécule/gramme d'α-méthyl acro-

léine, nous a fourni 120 g. de produits de réduction. Nous avons pu isoler après deux distillations à la colonne à bande tournante 60 g de glycol mixte ayant les constantes  $Eb_4 = 90-91^\circ$ .

$$n_D^{20} = 1,468; \quad d_4^{20} = 0,9572.$$

Réfraction moléculaire 45,04 pour 44,88 calculé. Il cristallise partiellement.

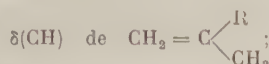
$$F = 56,50-57^\circ.$$

$$\text{Analyse } C_9H_{16}O_2: \text{ Calc. } \% : C \ 69,19 \quad H \ 10,32 \\ \text{Tr.} : \quad \quad \quad 69,10 \quad 10,17.$$

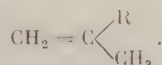
Spectre Infrarouge du glycol cristallisé (solution à 10 % dans le chloroforme).

$$3\ 510\text{ cm}^{-1} \nu(\text{OH associé intramoléculaire}); \quad 3\ 090\text{ cm}^{-1} \nu(\text{CH})$$

de  $\text{CH}_2 = \begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$ ;  $1\ 810\text{ cm}^{-1}$  harmonique de

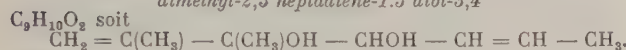


$$1\ 654\text{ cm}^{-1} \nu(\text{C} = \text{C}) \quad \text{CH}_2 = \begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH}_2 \end{array}; \quad 910\text{ cm}^{-1} \delta(\text{CH}) \text{ de}$$



### Méthyl isopropényl cétone et aldéhyde crotonique,

#### diméthyl-2,3 heptadiène-1,5 diol-3,4



#### Diméthyl-2,3 heptadiène-1,5, diol-3,4.

Sur 125 g de produits de réduction, nous avons obtenu 95 g de glycol mixte et 10-12 g de dipropényl glycol.

La proximité des points d'ébullition de ces deux glycols respectivement  $Eb_{15} = 112-114$  correspondant au glycol et

$$Eb_{15} = 120-122^\circ$$

correspondant au dipropénylglycol nous oblige à procéder à une distillation très soignée. Deux tours de distillation à la colonne à bande tournante nous ont permis d'isoler le glycol pur dont voici les constantes:  $Eb_{15} = 113-114^\circ$ ;  $n_D^{19} = 1,4810$ ;  $d_4^{19} = 0,973$ .

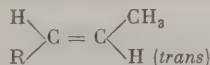
La réfraction moléculaire est de 45,72 pour 45,88 calculé.

$$\text{Analyse } C_9H_{16}O_2: \text{ Calc. } \% : C \ 69,19 \quad H \ 10,32 \\ \text{Tr.} : \quad \quad \quad 68,87 \quad 10,22.$$

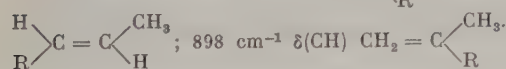
Dosage des H mobiles selon ZEREWITOFF à  $19^\circ$ , 117 mg de glycol, dégageant  $34,00\text{ cm}^3$  de méthane pour  $34,13\text{ cm}^3$  théorique. Dosé: 2 OH.

#### Spectre infrarouge.

$$3\ 335\text{ cm}^{-1} \nu(\text{OH associé}); \quad 1\ 672\text{ cm}^{-1} \nu(\text{C} = \text{C}) \text{ de}$$

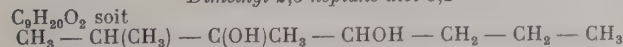


$$1\ 642\text{ cm}^{-1} \nu(\text{C} = \text{C}) \text{ de } \text{CH}_2 = \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{R} \end{array}; \quad 968\text{ cm}^{-1} \delta(\text{CH})$$



Nous sommes encore en présence d'un mélange de deux diastéréoisomères.

#### Diméthyl-2,3 heptane diol-3,4



10 g de glycol précédent hydrogénés sur Ni de Raney à température ambiante ( $20^\circ$ ) et pression atmosphérique donnent 8 g de glycol de point d'ébullition  $Eb_{15} = 110^\circ$ . Par refroidissement on

observe une cristallisation lente, et après plusieurs recristallisations dans l'éther de pétrole on isole un isomère  $F = 41-42^\circ$ .

$$\text{Analyse } C_9H_{20}O_2: \text{ Calc. } \% : C \ 67,45 \quad H \ 12,58 \\ \text{Tr.} : \quad \quad \quad 67,44 \quad 12,38.$$

La fraction liquide environ 30-40 % du mélange cristallise très lentement au frigidaire, mais nous avons pu isoler des cristaux qui doivent fondre entre  $12$  et  $17^\circ$ .

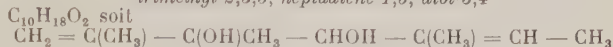
Spectre Infrarouge des cristaux de point de fusion  $41-42^\circ$ .

Solution à 10 % dans le chloroforme.

On observe à  $3\ 485\text{ cm}^{-1} \nu(\text{OH associé intramoléculaire})$ .

### Méthyl isopropényl cétone et aldéhyde tiglique.

#### triméthyl-2,3,5, heptadiène-1,5, diol-3,4



A partir d'un mélange équimoléculaire, on obtient 110 g de glycol mixte, l'ensemble des produits de réduction étant de 120 g. Ses constantes sont:  $Eb_{15} = 120-122^\circ$ ;

$$n_D^{17} = 1,4835; \quad d_4^{18} = 0,9717$$

qui donnent une réfraction moléculaire de 50,02 pour 50,50 théorique.

Le glycol cristallise spontanément en partie. On a isolé en six mois environ 100 g de cristaux qui après deux recristallisations dans l'éther de pétrole fondent à  $29-30^\circ$ .

Il reste une fraction liquide (8-9 g), que nous avons traité au réactif T (18). Cette fraction est additionnée de 6 g de réactif T, le tout dissous dans  $60\text{ cm}^3$  d'alcool absolu; on ajoute  $6,030\text{ g}$  d'acide acétique et on chauffe à reflux pendant 2 h. Après refroidissement on jette le tout dans un mélange de 600 g de glace et  $94\text{ cm}^3$  de soude environ N. On extrait rapidement à l'éther. Après séchage sur sulfate de sodium anhydre la distillation fournie environ 3 g de glycol qui, mis au frigidaire cristallise rapidement et fond à  $29-30^\circ$ .

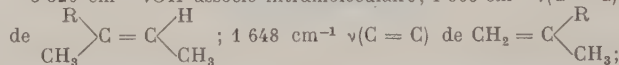
La fraction cétonique environ 2 g, contient encore du glycol comme le montre le spectre infrarouge. Nous pouvons donc admettre qu'il se forme environ 1,5 % de céto.

Cristaux:  $F = 29-30^\circ$ .

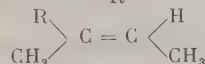
$$\text{Analyse } C_{10}H_{18}O_2: \text{ Calc. } \% : C \ 70,54 \quad H \ 10,66 \\ \text{Tr.} : \quad \quad \quad 70,62 \quad 10,60.$$

Spectre Infrarouge. — Les cristaux sont dissous dans le chloroforme à la concentration de 10 %.

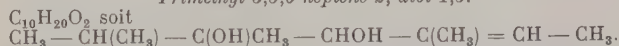
$$3\ 520\text{ cm}^{-1} \nu\text{OH associé intramoléculaire}; \quad 1\ 665\text{ cm}^{-1} \nu(\text{C} = \text{C})$$



$$909\text{ cm}^{-1} \delta(\text{CH}) \text{ de } \text{CH}_2 = \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{R} \end{array}; \quad 835\text{ cm}^{-1} \delta(\text{CH}) \text{ de}$$



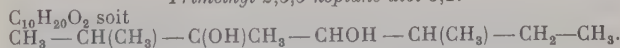
#### Triméthyl-3,5,6 heptène-2, diol-4,5.



Par hydrogénation sur Ni Raney à température ambiante et pression atmosphérique nous fixons la quantité théorique d'hydrogène pour la double liaison vinylique non substituée; 10 g du glycol précédent nous ont fourni 8 g de glycol semi-hydrogéné  $F = 53-54^\circ$  (mic.).

$$\text{Analyse } C_{10}H_{20}O_2: \text{ Calc. } \% : C \ 69,72 \quad H \ 11,70 \\ \text{Tr.} : \quad \quad \quad 69,71 \quad 11,47.$$

#### Triméthyl-2,3,5 heptane diol-3,4.



On hydrogène totalement le glycol semi-hydrogéné précédent  $F = 53-54^\circ$  sous pression (40 atm) à la température ordinaire

dans l'alcool, en présence de Ni de Raney. Après départ du solvant le glycol cristallise spontanément  $F = 73-74^\circ$ .

Analyse  $C_{10}H_{18}O_2$ : Calc. %: C 68,91 H 12,72  
Tr. : 68,88 12,53.

Spectre Infrarouge. — (Solution à 10 % dans le chloroforme  
3 500  $cm^{-1}$   $\nu$ (OH associé intramoléculaire);  
1 122  $cm^{-1}$   $\delta$ (OH saire); 1 085  $cm^{-1}$   $\delta$ (OH saire);

### Méthyl vinyl céton et $\alpha$ -méthyl- $\beta$ -éthyl acroléine.

Diméthyl-3,5 octadiène-1,5 diol-3,4.

$C_{10}H_{18}O_2$  soit



La réduction d'un mélange équimoléculaire de méthyl vinyl céton et d' $\alpha$ -méthyl  $\beta$ -éthyl acroléine nous a donné:

32 g d'alcool  $\alpha$ -méthyl  $\beta$ -éthyl acrylique dont les constantes  $E_{b15} = 65^\circ$ ;  $n_D^{20} = 1,441$ ;  $d_4^{20} = 0,859$  donnent une réfraction moléculaire de 30,91 pour 30,97 calculé. J. WIEMANN donne:  $n_D^{24} = 1,4440$ ;  $d_4^{24} = 0,8501$ , 4,5 g de diméthyldivinylglycol. 10 à 12 g de 4,7 diméthyldecadiène-3,7 diol-5,6 et 60 à 65 g de glycol mixte qui a pour constantes:  $E_{b15} = 65^\circ$ ;

$n_D^{20} = 1,4791$ ;  $d_4^{20} = 0,958$ .

Réfraction moléculaire de 50,30 pour 50,49 calculée.

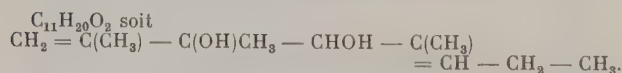
Analyse  $C_{10}H_{18}O_2$ : Calc. %: C 70,54 H 10,66  
Tr. : 70,31 10,83.

Spectre Infrarouge:

3 330  $cm^{-1}$   $\nu$ (OH associé); 3 050  $cm^{-1}$   $\nu$ (C — H) de  $CH_2 = \underset{\substack{| \\ R}}{C} \begin{matrix} H \\ R \end{matrix}$ ;  
1 840  $cm^{-1}$  harmonique de  $\delta$ (CH) de  $CH_2 = \underset{\substack{| \\ R}}{C} \begin{matrix} H \\ R \end{matrix}$ ; 1 665  $cm^{-1}$   
 $\nu$ (C = C)  $\begin{matrix} CH_3 \\ R \end{matrix} \begin{matrix} C \\ C \end{matrix} \begin{matrix} H \\ C_2H_5 \end{matrix}$ ; 1 645  $cm^{-1}$   $\nu$ (C = C)  $CH_2 = \underset{\substack{| \\ R}}{C} \begin{matrix} H \\ R \end{matrix}$ ;  
922  $cm^{-1}$   $\delta$ (CH) de  $CH_2 = \underset{\substack{| \\ R}}{C} \begin{matrix} H \\ R \end{matrix}$ ; 835  $\delta$ (CH) de  
 $\begin{matrix} R \\ CH_3 \end{matrix} \begin{matrix} C \\ C \end{matrix} \begin{matrix} H \\ C_2H_5 \end{matrix}$

### Méthyl isopropényl céton et $\alpha$ -méthyl $\beta$ -éthyl acroléine.

Triméthyl-2,3,5 octadiène-1,5 diol-3,4.



Dans les 130 g de produits réduits provenant de la réduction d'un mélange équimoléculaire nous avons séparé:

10 g d'alcool  $\alpha$ -méthyl  $\beta$ -éthyl allylique;  
105 g de glycol mixte de point d'ébullition  $E_{b15} = 133-135^\circ$ .

Ce glycol cristallise très facilement; après deux recristallisations dans l'éther de pétrole, nous obtenons des paillettes  $F = 63-65^\circ$  (mic.).

Analyse  $C_{11}H_{20}O_2$ : Calc. %: C 71,69 H 10,94  
Tr. : 71,78 10,97.

Dans cette réduction aussi, nous sommes vraisemblablement en présence d'un seul isomère; en effet la fraction liquide restante de 4 g environ au frigidaire depuis quatre mois a été redistillée. Nous avons pu isoler de cette fraction 1,5 g de cristaux fondant à 63-65. Le spectre infrarouge de la partie liquide montre une bande

C = O à 1 705  $cm^{-1}$ , l'analyse est en accord avec celle du cétole provenant de la méthylisopropénylcéton.

Analyse  $C_{10}H_{18}O_2$ : Calc. %: C 70,37 H 10,69  
Tr. : 70,54 10,66.

On peut évaluer à environ 1,5 % la quantité de cétole présent.

Spectre Infrarouge du glycol  $F = 63-65^\circ$  (Solution à 10 % dans le chloroforme).

3 500  $cm^{-1}$   $\nu$ (OH associé intramoléculaire); 1 670  $cm^{-1}$   $\nu$ (C = C)  
de  $\begin{matrix} R \\ CH_3 \end{matrix} \begin{matrix} C \\ C \end{matrix} \begin{matrix} H \\ C_2H_5 \end{matrix}$ ; 1 650  $cm^{-1}$   $\nu$ (C = C) de  $CH_2 = \underset{\substack{| \\ R}}{C} \begin{matrix} R \\ CH_3 \end{matrix}$ ;

870  $cm^{-1}$   $\delta$ (CH) de  $CH_2 = \underset{\substack{| \\ R}}{C} \begin{matrix} R \\ CH_3 \end{matrix}$ ;

820  $cm^{-1}$   $\delta$ (CH)  $\begin{matrix} R \\ CH_3 \end{matrix} \begin{matrix} C \\ C \end{matrix} \begin{matrix} H \\ C_2H_5 \end{matrix}$

L' $\alpha$ -éthyl acroléine.

Diéthyl-2,5 hexadiène-1,5 diol-3,4.

$C_{10}H_{18}O_2$  soit



Alcool  $\alpha$ -éthyl allylique

$C_8H_{16}O$  soit  $CH_2 = C(C_2H_5) - CH_2OH$ .

L' $\alpha$ -éthyl acroléine est préparée par condensation à 340° sur silicate de sodium silice d'un mélange équimoléculaire de propenal et d'une solution aqueuse de formol (36).

On récupère après distillation 40 g d' $\alpha$ -éthyl acroléine  $E_{b15} = 89^\circ-90^\circ$  (Rdt = 40 %).

La substitution en  $\alpha$  d'un groupement  $C_2H_5$  diminue le rendement en glycol, la réduction de 44 g d' $\alpha$ -éthyl acroléine nous a fourni 10 g de glycol

$E_{b15} = 130^\circ$ ;  $n_D^{23} = 1,4675$ ;  $d_4^{23} = 0,956$ .

Réfraction moléculaire 49,92 pour 50,20 calculé.

Analyse  $C_{10}H_{18}O_2$ : Calc. %: C 70,54 H 10,66  
Tr. : 70,17 11,07.

Spectre infrarouge.

3 330  $cm^{-1}$   $\nu$ (OH associé); 1 810  $cm^{-1}$  harmonique  $\delta$ (CH);  
de  $CH_2 = \underset{\substack{| \\ R'}}{C} \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}$ ; 1 645  $cm^{-1}$   $\nu$ (C = C) de  $CH_2 = \underset{\substack{| \\ R'}}{C} \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}$ ; 903  $cm^{-1}$   
 $\delta$ (CH) de  $CH_2 = \underset{\substack{| \\ R'}}{C} \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}$ .

À côté du glycol symétrique, nous avons obtenu 18 g d'alcool,  $\alpha$ -éthyl allylique, difficilement séparable pur, car il est entraîné par l'eau. KONDAKOW (37) a rencontré les mêmes difficultés lors de l'isolement de cet alcool et n'a pu donner un point d'ébullition fixe.

Les constantes que nous donnons ici ne sont qu'approximatives:  $E_{b15} = 41-42^\circ$ ;

$n_D^{18} = 1,441$ ;  $n_D^{18} = 0,871$ .

réfraction moléculaire 26,07 pour 26,35 calculée.

### $\alpha$ -éthyl acroléine et méthyl vinyl céton.

Éthyl-2, méthyl-4, hexadiène-1,5 diol-3,4.

$C_9H_{16}O_2$  soit



La réduction d'un mélange de 20 g de méthyl vinyl céton et de 20 g d' $\alpha$ -éthyl acroléine nous a fourni, lors d'une première distillation environ 15 g de produits légers et une fraction de 10 g ( $E_{b15} = 118-130^\circ$ ) constituée par un mélange des deux glycols mixte et symétrique.

Une distillation très soignée à la colonne à bande tournante, nous a permis d'isoler : 7 g de glycol symétrique et 2 g de glycol mixte ayant les constantes suivantes :  $E_{b_{15}} = 111-113^\circ$ ;

$$d_4^{18} = 0,962; \quad n_D^{18} = 1,457.$$

RM expérimentale 44,94 pour 45,42 calculée. Nous sommes en présence d'un mélange des deux isomères.

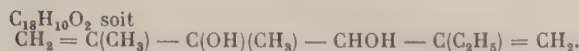
$$\text{Analyse } C_9H_{16}O_2: \text{ Calc. \% : C } 69,19 \quad H \quad 10,32 \\ \text{Tr. : } 68,82 \quad 10,02.$$

Dans une deuxième distillation des produits de tête nous avons isolé environ :

10 g de méthyl éthyl cétone;  
 $E_{b_{70}} = 80^\circ$ , caractérisée par sa 2,4-dinitrophénylhydrazone  
 $F = 118-120^\circ$  et 5 g d'alcool  $\alpha$ -éthyl allylique.

### Méthyl-isopropénycétone et $\alpha$ -éthyl-acroléine.

*Éthyl-2, diméthyl-4,5 hexadiène-1,5 diol-3,4.*



En opérant sur un mélange de 20 g d' $\alpha$ -éthyl acroléine et de 20 g de méthylisopropénycétone nous avons isolé une fraction de 10 g ( $E_{b_{15}} = 120-130^\circ$ ).

La séparation s'avérait encore plus délicate que dans le cas précédent, car les points d'ébullition des deux glycols (symétrique et mixte) devaient être plus rapprochés. En effet, après deux tours de distillation à la colonne à bande tournante nous avons séparé 3 g de glycol mixte  $E_{b_{15}} = 115-117^\circ$ ;  $n_D^{17} = 1,471$ ;  $d_H^{18} = 0,954$ .

RM expérimentale : 49,84 pour 50,20 calculée.

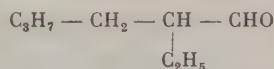
$$\text{Analyse } C_{10}H_{18}O_2: \text{ Calc. \% : C } 70,54 \quad H \quad 10,66 \\ \text{Tr. : } 70,19 \quad 10,97.$$

### Méthyl isopropénycétone et $\alpha$ -éthyl $\beta$ -propyl acroléine.

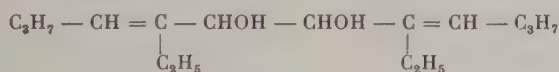
*Diméthyl-2,3 éthyl-5 nonadiène-1,5 diol-3,4.*



La séparation des produits obtenus est ici très délicate, la réduction de l' $\alpha$ -éthyl  $\beta$ -propyl acroléine seule étant déjà très complexe. En effet, elle avait fourni à CASALS (14) de l'éthyl-2 hexanal



( $E_{b_{10}} = 47-48^\circ$ ) de l'alcool  $\alpha$ -éthyl  $\beta$ -propyl allylique ( $E_{b_{10}} = 76^\circ$ ), de l'acide  $\alpha$ -éthyl  $\beta$ -propyl acrylique ( $E_{b_{10}} = 125-127^\circ$ ) et du glycol symétrique



( $E_{b_{10}} = 128^\circ$ ).

Dans la réduction mixte effectuée sur un mélange équimoléculaire nous avons pu isoler une fraction de 10 g  $E_{b_{15}} = 140-145^\circ$ , pouvant correspondre au glycol, mais dont le spectre infrarouge présentait une bande cétonique importante; cette bande cétonique était due vraisemblablement à la présence d'acide  $\alpha$ -éthyl  $\beta$ -propyl acrylique. Cette fraction traitée dans les conditions ordinaires par le réactif T nous a permis d'isoler 2,5 g de glycol mixte ayant les constantes :

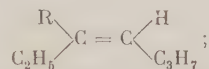
$$E_{b_{15}} = 143^\circ; \quad n_D^{20} = 1,4795; \quad d_4^{19} = 0,941.$$

Réfraction moléculaire 64,03 pour 64,36 théorique. Dosage des hydrogènes mobiles selon ZEREWITNOFF. A  $18^\circ C$  116 mg de glycol dégagent 24,2  $cm^3$  de méthane pour 24,5  $cm^3$ , calculé (dosé : 2 OH).

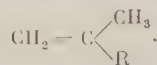
$$\text{Analyse } C_{13}H_{24}O_2: \text{ Calc. \% : C } 73,53 \quad H \quad 11,39 \\ \text{Tr. : } 74,04 \quad 11,42.$$

### Spectre Infrarouge :

3 330  $cm^{-1}$   $\nu$  (OH associé); 1 675  $cm^{-1}$   $\nu$  (C = C) de



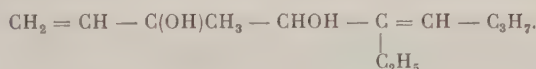
1 648  $cm^{-1}$   $\nu$  (C = C) de  $CH_2 = C \begin{array}{l} \diagup CH_3 \\ \diagdown R \end{array}$ ; 895  $cm^{-1}$   $\delta$  (CH) de



### Méthyl-vinyl-cétone et $\alpha$ -éthyl $\beta$ -propyl acroléine.

*Méthyl-3 éthyl-5 nonadiène-1,5 diol-3,4.*

$C_{12}H_{22}O_2$  soit



Nous avons obtenu une fraction de 6 g environ distillant mal et dont le spectre infrarouge après quatre distillations présentait une bande cétonique importante (1 702  $cm^{-1}$ ). Nous l'avons traitée par le réactif T, comme dans le cas précédent ce qui permet d'isoler environ 4 g de glycol ayant les constantes :  $E_{b_{15}} = 135^\circ$ ;

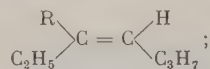
$$n_D^{20} = 1,4760; \quad d_4^{19} = 0,9572.$$

RM expérimentale : 60,31 pour 59,74 calculée.

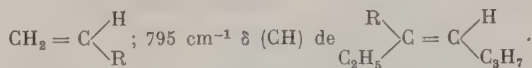
$$\text{Analyse } C_{12}H_{22}O_2: \text{ Calc. \% : C } 72,68 \quad H \quad 11,18 \\ \text{Tr. : } 71,98 \quad 11,02.$$

### Spectre Infrarouge :

3 330  $cm^{-1}$   $\nu$  de OH associé; 1 840  $cm^{-1}$  harmonique  $\delta$  de (CH) de  $CH_2 = C \begin{array}{l} \diagup H \\ \diagdown R \end{array}$ ; 1 673  $cm^{-1}$   $\nu$  (C = C) de



1 640  $cm^{-1}$   $\nu$  (C = C) de  $CH_2 = C \begin{array}{l} \diagup H \\ \diagdown R \end{array}$ ; 917  $cm^{-1}$   $\delta$  (CH) de



### Méthyl-vinyl-cétone et citral.

Nous avons du purifier le citral, car même après distillation très soignée le spectre infrarouge présentait une bande intense  $\nu(C=O)$  à 1 710  $cm^{-1}$  due à la présence de citronnellal. Nous avons donc traité le citral selon la méthode de TIEMANN (38). 230 g de citral additionnés de 2 300  $cm^3$  d'eau sont agités pendant 12 h avec un mélange de 400 g de sulfite de sodium et 285 g de bicarbonate de sodium. La phase organique restante renferme le citronnellal.

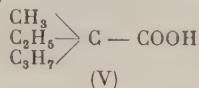
Le dihydrosulfonate du citral en solution dans la phase aqueuse est décomposé par addition de soude à 10 %. On extrait à l'éther et on sèche sur sulfate de sodium.

La distillation fournit 40 g de citral  $E_{b_{15}} = 124^\circ$  dont le spectre infrarouge ne présente plus de bande  $\nu(C=O)$  à 1 710  $cm^{-1}$ , mais seulement à 1 670  $cm^{-1}$  attribuée à  $\nu(C=O)$  du citral.



Bande large à 3 400  $\text{cm}^{-1}$ -2 700  $\text{cm}^{-1}$   $\nu(\text{OH})$ ; 1 705  $\text{cm}^{-1}$   $\nu(\text{C}=\text{O})$ ; 945  $\text{cm}^{-1}$   $\nu(\text{OH})$ .

Synthèse de l'acide



La synthèse de (V) a été effectuée selon la méthode de REICHSTEIN (27).

L'alcool tertiaire (I)  $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}$  a été préparé par action du bromure de *n*-propyle magnésium sur la méthyl-éthyl cétone fraîchement distillée. A partir de 1 molécule/gramme de cétone et 1,2 molécule-gramme de magnésien. On obtient 68 g de (I)  $\text{Eb}_{14} = 47-48^\circ$ .

$$n_D^{18,5} = 1,4422 \text{ (Rdt} = 74 \text{ \%)}.$$

Le chlorure correspondant (II) est préparé à partir de (I) par HCl concentré selon (42). Rdt = 90 %.

#### Préparation de (III).

Dans un ballon trois cols de 500  $\text{cm}^3$  muni d'un agitateur, d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome, on introduit en 1 h un mélange de 32 g de furoate de méthyle et de 34 g de chlorure (II) dans une suspension de 67 g de chlorure d'aluminium dans 500  $\text{cm}^3$  de  $\text{CS}_2$  à  $0^\circ$ . On agite pendant 2 h en maintenant la température à  $0^\circ$ ; puis on laisse encore 24 h à la température ordinaire. On verse alors le mélange sur de la glace pilée. La couche organique et les extraits étherés de la couche aqueuse sont lavés à la soude glacée et séchés sur  $\text{CaCl}_2$ .

Après départ du solvant, on obtient le furoate de méthyle substitué (III).

$$\text{Eb}_{0,5} = 59-60^\circ, 23 \text{ g (Rdt} = 42 \text{ \%)}.$$

Les 23 g d'ester sont saponifiés par 20 g de potasse en solution hydrométhanolique (25  $\text{cm}^3$  d'eau, 50  $\text{cm}^3$  de méthanol) à ébullition.

Après neutralisation par HCl 1/2 à  $0^\circ$ , on isole 21 g de (IV) (Rdt = 97 %). C'est un liquide huileux.

$$\begin{array}{l} \text{Analyse } \text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_3: \text{ Calc. \% : C } 68,54 \quad \text{H } 8,63 \\ \text{Tr. : } 67,92 \quad 8,21. \end{array}$$

#### Spectre Infrarouge :

3 400  $\text{cm}^{-1}$ ; 2 700  $\text{cm}^{-1}$   $\nu(\text{OH})$ ; 1 678  $\text{cm}^{-1}$   $\nu(\text{C}=\text{O})$  fréquence abaissée par conjugaison avec le noyau furannique.

Ces 21 g de (IV) sont dissous dans 360  $\text{cm}^3$  de potasse à 10 %. On ajoute progressivement à ce mélange, en maintenant la température inférieure à  $40^\circ$ , 70 g de  $\text{MnO}_4\text{K}$  dissous dans 1 200  $\text{cm}^3$  d'eau.

La réaction terminée, le précipité de  $\text{MnO}_2$  est filtré, le filtrat est décolore par addition du bisulfite de soude, refroidit et neutralisé par  $\text{SO}_2\text{H}_2$  au 1/4 au rouge congo.

L'acide (V) ainsi obtenu est longuement entraîné à la vapeur et le distillat extrait à l'éther. Des extraits étherés, on isole (V), huileux peu stable à la distillation  $\text{Eb}_{10} = 110-113^\circ$ ;  $n_D^{17} = 1,4392$ .

Le rendement de la coupure (10-12 %) est bien moins bon que celui indiqué par REICHSTEIN dans la synthèse de l'acide pivalique.

L'ester parabromophénacétyl de (V) cristallise très difficilement. Nous l'avons obtenu pur après séjour sur plaque poreuse.

$$F = 63-64^\circ.$$

$$\begin{array}{l} \text{Analyse } \text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{Br}: \text{ Calc. \% : C } 56,31 \quad \text{H } 6,2 \quad \text{Br } 23,41 \\ \text{Tr. : } 56,34 \quad 6,01 \quad 23,08. \end{array}$$

#### Transposition par catalyse.

Le glycol mixte issu de la condensation du crotonal avec la méthylvinylcétone a été soumis à la transposition par catalyse.

Dans un tube garni, sur une longueur de 60 cm, d'oxyde de zinc, monté sur pierre ponce et placé à l'intérieur d'un four électrique tubulaire, on introduit sous courant d'azote le glycol, à raison de 1  $\text{cm}^3$  à la minute, à la température de  $300^\circ$ , pour 30 g de glycol de départ on peut isoler.

9 g de cétone résultant de la transposition catalytique.

4 g de glycol inaltéré.

8 g de produits légers lacrymogènes qui n'ont pas été étudié.

Si l'on opère à des températures inférieures ( $250^\circ$  et  $280^\circ$ ), la quantité de cétone cyclopenténique est moindre (4 g) et on récupère davantage de glycol inaltéré (7-8 g).

Nous avons pu montrer que le composé formé dans la transposi-

tion catalytique sur  $\text{OZn}$  était le méthyl-3 acétyl-1 cyclopentène-3.

$$\text{Eb}_{15} = 75,77; \quad n_D^{18} = 1,4785.$$

par les essais suivants :

a) *Semi-carbazone*  $F = 204^\circ$  (microscope) litt.  $F = 207^\circ$  (28).

$$\begin{array}{l} \text{Analyse } \text{C}_6\text{H}_{15}\text{ON}_3: \text{ Calc. \% : C } 59,64 \quad \text{H } 8,34 \quad \text{N } 23,19 \\ \text{Tr. : } 59,77 \quad 8,51 \quad 22,90. \end{array}$$

b) *Spectre infrarouge.*

1 663  $\text{cm}^{-1}$   $\nu(\text{C}=\text{O})$  abaissée par conjugaison; 1 612  $\text{cm}^{-1}$   $\nu(\text{C}=\text{C})$  également abaissée par conjugaison.

c) La présence d'un groupe  $-\text{C}=\text{C}-\text{CO}-$  est confirmée par la dinitro-2,4 phénylhydrazone rouge :  $F = 158-160^\circ$ .

$$\begin{array}{l} \text{Analyse } \text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_4: \text{ Calc. \% : C } 55,25 \quad \text{H } 5,30 \quad \text{N } 18,41 \\ \text{Tr. : } 55,13 \quad 5,65 \quad 18,22. \end{array}$$

d) La présence du groupe  $-\text{CO}-\text{CH}_3-$  se manifeste par un test d'ADACHI positif (43) 2 gouttes de cétone + 10 gouttes d'eau de Javel + 1  $\text{cm}^3$  de pyridine — ont donné une coloration rouge.

e) L'hydrogénation sur Ni de Raney à la pression atmosphérique et température ambiante est lente. Au bout de quatre jours, 5 g de cétone ont fixé 1 030  $\text{cm}^3$  d'hydrogène pour 990  $\text{cm}^3$  nécessaire à la saturation d'une double liaison.

Le méthyl-3 acétyl-1 cyclopentane ainsi obtenu a été caractérisé par ses constantes :

$$\text{Eb}_{16} = 63-65^\circ; \quad n_D^{18} = 1,4385.$$

C'est un liquide incolore, d'odeur agréable (la cétone non saturée était légèrement jaune).

*Semi-carbazone*  $F = 133^\circ$ .

$$\begin{array}{l} \text{Analyse } \text{C}_6\text{H}_{17}\text{ON}_3: \text{ Calc. \% : C } 58,98 \quad \text{H } 9,35 \quad \text{N } 22,93 \\ \text{Tr. : } 59,08 \quad 9,27 \quad 22,75. \end{array}$$

La littérature donne  $F = 132^\circ$  (29).

Deux isomères sont possibles pour le méthyl-1 acétyl-3 cyclopentane. Il semble que nous ayons obtenu sélectivement le composé déjà connu.

Dinitro-2,4 phénylhydrazone (jaune)  $F = 82-84^\circ$ .

$$\begin{array}{l} \text{Analyse } \text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_4: \text{ Calc. \% : C } 54,89 \quad \text{H } 5,92 \quad \text{N } 18,29 \\ \text{Tr. : } 54,54 \quad 6,15 \quad 17,93. \end{array}$$

*Spectre Infrarouge :*

1 715  $\text{cm}^{-1}$   $\nu(\text{C}=\text{O})$  de cétone saturée.

f) L'oxydation de la cétone précédente par l'hydrobromite effectuée à la température ambiante conduit à l'acide de coupure.

Nous avons obtenu 1,5 g d'acide à partir de 2,5 g de cétone, alors que l'oxydation classique à  $-5^\circ$  se montre inopérante.

L'acide méthyl-3 cyclopentane carboxylique ainsi obtenu a les constantes :

$$\text{Eb}_{15} = 115-118^\circ; \quad n_D^{19} = 1,4502.$$

L'acide méthyl-3 cyclopentane carboxylique peut théoriquement exister sous deux formes *cis* et *trans*.

ZELINSKI (45) avait préparé cet acide en 1902. TIFFENEAU (44) au cours d'étude sur les réductions de cycle a retrouvé cet acide pour lequel il ne donne que le point de fusion de l'amide  $F = 149-150^\circ$  qu'il a identifié à un échantillon authentique fourni par ZELINSKI. NEY (30) a fait la synthèse de cet acide pour lequel il donne :  $\text{Eb}_{760} = 220^\circ$ ;  $n_D^{20} = 1,4500$ .

Amide  $F = 148-149^\circ$ .

Ester parabromophénacétyl  $F = 72,5-73,5^\circ$ .

Toutefois aucun de ces auteurs ne précise la stéréochimie de l'acide obtenu.

Nous avons bien obtenu cet acide.

*Spectre Infrarouge :*

Bande large 3 500  $\text{cm}^{-1}$ ; 2 700  $\text{cm}^{-1}$   $\nu(\text{OH})$ ; 1 708  $\text{cm}^{-1}$   $\nu(\text{C}=\text{O})$  saturé.

De constantes identiques à celles de NEY dont l'ester parabromophénacétyl fond à  $73^\circ$ .

$$\begin{array}{l} \text{Analyse } \text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{Br}: \text{ Calc. \% : C } 55,38 \quad \text{H } 5,23 \quad \text{Br } 24,61 \\ \text{Tr. : } 55,15 \quad 5,01 \quad 24,32. \end{array}$$

L'amide  $F = 145^\circ$  n'a pu être purifié faute de produit. Nos résultats sont donc en accord avec ceux de NEY.

## CONCLUSION

En résumé dans les réductions étudiées le facteur stérique est très important chaque fois que cet effet devient très notable, comme pour le citral ou l' $\alpha$ -éthyl  $\beta$ -propyl acroléine, les rendements deviennent très faibles.

Il faut que cet encombrement soit du même ordre pour l'aldéhyde et la cétone. Ainsi pour les rendements excellents de 80-90 % obtenus le nombre d'atomes de carbone de l'aldéhyde et de la cétone diffère au plus d'une unité; mais alors le rendement en produit de duplication devient très supérieur à celui obtenu pour chaque composé carbonyle seul, il en est ainsi surtout pour les homologues de la méthyl-vinyl-cétone qui pratiquement ne donnent pas de glycol symétrique.

Des facteurs électroniques interviennent aussi, et pour ceux-ci il faut distinguer l'action sur l'aldéhyde de celle exercée sur la cétone; pour la cétone l'hyperconjugaison peut amener en  $\delta$  une charge positive telle que le radical (A) ne se forme pratiquement plus, tandis que pour l'aldéhyde le groupement fonctionnel est toujours très dégagé. Avec le mode de réduction employé (zinc et acide acétique) on aura une proportion plus élevée du radical intéressant lorsque des substituants seront en position d'hyperconjugaison. L'étude d'un plus grand nombre de couples d'aldéhydes et de cétones  $\alpha$ -éthyléniques devrait préciser ces résultats; nous l'envisageons bien que l'augmentation de la condensation en carbone doivent rendre cette étude de plus en plus difficile.

La stéréospécificité observée dans les meilleurs cas doit également servir pour une étude ultérieure à mieux élucider le mode de couplage des radicaux des deux espèces; ces réactions présentent en effet un accès facile pour l'obtention de composés de structure bien déterminée, dont la préparation est en général difficile et qui présentent cependant un grand intérêt.

## BIBLIOGRAPHIE.

- (1) MAILHE, *Bull. Soc. chim.*, 1909, **5**, 618.
- (2) FRIEDEL, *Jahresbericht über die Fortschritte der chemie*, 1862, p. 263.
- (3) SEMERANO et POLACSEK, *Gazz. chim. ital.*, 1938, **68**, 292.
- (4) GRINER, *Ann. Chim.*, 1892, **6**, **26**, 369.
- (5) J. WIEMANN, *Ann. Chim.*, 1936, **11**, **5**, 271.
- (5 bis) J. WIEMANN, *Bull. Soc. chim.*, 1960, **7**, 1454.
- (6) CHARON, *Ann. Chim.*, 1899, **7**, **17**, 266.
- (7) TACAIL, *Diplôme d'études supérieures*, 1954.
- (8) C. GLACET, *Ann. Chim.*, 1947, **11**, 293.
- (9) M. KOLOBIELSKI, *Ann. Chim.*, 1955, **10**, 271.
- (10) J. WIEMANN, M. R. MONOT et J. GARDAN, *C. R. Acad. Sci.*, 1957, **245**, 1721.
- (11) J. WIEMANN et M. JON, *Bull. Soc. chim.*, 1960, **178**, 937.
- (12) PASTERNAK, *Helv. chim. Acta.*, 1948, **31**, 776.
- (13) E. URION, *Ann. Chim.*, 1934 (11), **1**, 68.
- (14) P. CASALS, *Diplôme d'études Supérieures*, 1953.
- (15) C. PRÉVOST, P. SOUCHAY et Ch. MALEN, *Bull. Soc. chim.*, 1953, p. 78.
- (16) YATES, ROSS et STEWART, *Canad. J. Chem.*, 1959, p. 664.
- (17) REINHARD MECKE et KLAUS NOACK, *Chem. Ber.*, 1960, **93**, 210.
- (18) GIRARD et SANDULESCO, *Helv. chim. Acta*, 1936, **19**, 1095.
- (19) DE LEEUWE, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 1911, **30**, 245.
- (20) EVANS et MABBOT-TURNER, *J. chem. Soc. Lond.*, 1927, p. 1164.
- (21) ZECHMEISTER et ROM, *Liebigs Ann.*, 1929, **468**, 117.
- (22) KUHN, *J. amer. chem. Soc.*, 1954, **76**, **43**, 25.
- (23) COLE et JEFFRIES, *J. chem. Soc.*, 1956, **43**, 91.
- (24) R. GRIEGÉE, *Ann. Chem.*, 1933, **507**, 159.
- (25) J. WIEMANN et M<sup>me</sup> SA LETHI THUAN, *Bull. Soc. chim.*, 1959, **239**, 1537.
- (26) DELÉPINE et BONNET, *Bull. Soc. chim.*, 1909 (H), **5**, 881.
- (27) REICHSTEIN, *Helv. chim. Acta*, 1935, **18**, 721.
- (28) HARDING, HAWORTH et PERKIN, *J. chem. Soc.*, 1949, **93**, 1968, 1969.
- (29) TIFFENEAU et TCHOUBAR, *C. R. Acad. Sci.*, 1934 (198), 943.
- (30) NEY, CROUCH et RANNEFELD, *J. amer. chem. Soc.*, 1943, **65**, **1**, 772.
- (31) C. GLACET et J. WIEMANN, *C. R. Acad. Sci.*, 1938, **206**, 1736.
- (32) VÉNUS DANILOWA, *Bull. Soc. chim.*, 1928, 1943, (4), 581.
- (33) SHIRLEY, Préparation of organic intermédiates p. 187 tiré de Oesper and Deasy, *J. amer. chem. Soc.*, 1939, **61**, 972.
- (34) BRAUDE et SIMMONS, *J. chem. Soc.*, 1950, (2), 2007.
- (35) LESPIAU et LOMBARD, *Bull. Soc. chim.*, 1935, **2**, 372.
- (36) H. SCHULTZ et H. WAGNER, *Angew. Chem.*, 1950, **62**, 105.
- (37) KONDAKOW, *J. Soc. Phys. chim. russe.*, 1888, **20**, 152.
- (38) TIEMANN, *Ber.*, 1899, **32**, 812.
- (39) VERLEY, *Bull. Soc. chim.*, 1899 (3), **21**, 412.
- (40) Y. R. NAVES et P. ARDIZIO, *Bull. Soc. chim.*, 1950, **185**, 798.
- (41) DE GRAEF, *Bull. Soc. chim. belges*, 1925, **34**, 432.
- (42) O. M. HALSE et J. PRACH, *Ch.*, 1914 (2), **89**, 452.
- (43) ADACHI, *Ann. chem.*, 1951, **23**, 1491.
- (44) TIFFENEAU, *C. R. Acad. Sci.*, 1914, **159** (2), 773.
- (45) ZELINSKI, *Ber.*, 1902, **3**, **35**, 2690.

## DEUXIÈME THÈSE

---

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

« *Spectre d'absorption infrarouge des aldéhydes - fréquences caractéristiques du groupe CHO.* »

---

VU ET APPROUVÉ :  
Paris, le 15 décembre 1960  
*Le Doyen de la Faculté des Sciences,*  
J. PÉRÈS

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :  
*Le Recteur de l'Académie de Paris,*  
J. SARRAILH.

PROPOSITIONS

PROPOSITIONS

PROPOSITIONS

---

IMPRIMÉ PAR L'IMPRIMERIE DURAND, LUISANT, CHARTRES (E.-ET-L.) FRANCE (1963).

---

La Bibliothèque de l'Assemblée de Paris  
12, rue de la Harpe, 75005 Paris  
1963

La Bibliothèque de l'Assemblée de Paris  
12, rue de la Harpe, 75005 Paris  
J. SARRAILH



